



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STANOVENÍ KINETIKY POLYMERACE PROPENU NA
ZIEGLEROVÝCH-NATTOVÝCH KATALYZÁTORECH
METODAMI NÁSADOVÉ POLYMERACE A
STOPPED-FLOW ZA PRŮMYSLOVÝCH PODMÍNEK**

DETERMINATION OF PROPENE POLYMERIZATION KINETICS ON ZIEGLER-NATTA CATALYSTS BY
METHODS OF BATCH AND STOPPED-FLOW POLYMERIZATION PERFORMED UNDER INDUSTRIAL
CONDITIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michal Tvrđý

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Kratochvíla, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1356/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Michal Tvrdý**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Kratochvíla, CSc.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Stanovení kinetiky polymerace propenu na Zieglerových–Nattových katalyzátorech metodami násadové polymerace a Stopped–Flow za průmyslových podmínek

Zadání diplomové práce:

- Vypracovat literární rešerši k tématu.
- Naměřit kinetické profily polymerací propenu na typických Zieglerových–Nattových katalyzátorech.
- Specifikovat rozdíly kinetik polymerací propenu na ftalátových a dietherových katalyzátorech včetně vlivu na strukturu a vlastnosti syntetizovaného polypropylenu.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Michal Tvrdý
student(ka)

Ing. Jan Kratochvíla, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá stanovením a srovnáním kinetických profilů ftalátového a neftalátového diesterového Zieglerova-Nattova katalyzátoru pro polymeraci propenu za průmyslových podmínek. Kinetické profily byly získány kombinací různých laboratorních technik polymerace propenu. Kinetické profily získané polymerací v plynné a kapalně fázi ve vsádkovém 2 litrovém a 4 litrovém reaktoru byly doplněny pokusy prováděnými na unikátní Stopped-Flow aparatuře, umožňující polymeraci kapalného propenu ve velmi krátkých časech.

Kombinací experimentálních dat z těchto zařízení byly získány a srovnány kinetické profily pro oba katalyzátory. U syntetizovaných polymerních prášků byly změřeny základní vlastnosti, jako je index toku taveniny, sypná hmotnost a podíl polypropenové frakce rozpustné ve studeném xylenu.

ABSTRACT

This thesis is focused on the determination of the propene polymerization kinetics on phthalate and nonphthalate diester Ziegler-Natta $MgCl_2$ -supported catalysts under the industrial conditions. The kinetic profiles were determined by various laboratory techniques for propene polymerization. For assessing the profiles were utilized batch gas and liquid polymerization modes in 2-litre and 4-litre reactors. Finally, the results were complemented with the runs performed in a unique Stopped-Flow apparatus, which allows polymerization of liquid propene at very short polymerization times.

The kinetics profiles of both catalysts were determined and compared by combination of experimental data of these techniques. The basic properties of the synthesized polymeric powders were measured, such as the melt flow index, bulk density and amount of polypropene fraction soluble in cold xylene.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polypropen, Zieglerovy-Nattovy katalyzátory, kinetika polymerace, Stopped-Flow

KEY WORDS

Polypropene, Ziegler-Natta catalysts, polymerization kinetics, Stopped-Flow

TVRDÝ, Michal. *Stanovení kinetiky polymerace propenu na Zieglerových-Nattových katalyzátorech metodami násadové polymerace a Stopped-Flow za průmyslových podmínek*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116405>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jan Kratochvíla.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Bc. Michal Tvrdý

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Janu Kratochvílovi, CSc., RNDr. Igorovi Cejpkovi, CSc., Dr. Ing. Miroslavu Skoumalovi a Ing. Adamovi Hozovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc. Děkuji společnosti UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod za zajištění diplomové práce a za provedení potřebných analýz. Dále děkuji společnosti W. R. Grace & Co. za poskytnuté katalyzátory použité v této práci. Také bych chtěl poděkovat rodině za velkou podporu během studia i psaní této práce.

OBSAH

1.	Úvod	7
2.	Teoretická část	8
2.1	Polypropen	8
2.2	Zieglerovy-Nattovy katalyzátory	9
2.3	Polymerační kinetika α -olefinů na Zieglerových-Nattových katalyzátorech	11
2.4	Kinetické modely polymerace	15
2.5	Polymerace metodou Stopped-Flow	17
3.	Experimentální část	21
3.1	Chemikálie	21
3.2	Stopped-Flow aparatura	21
3.2.1	Skleněný kapilární polymerační reaktor	23
3.2.2	Postup čištění aparatury	24
3.2.3	Plnění zásobníků aparatury Stopped-Flow	25
3.2.4	Polymerační procedura Stopped-Flow	25
3.3	Aparatura pro vsádkovou polymeraci	28
3.3.1	Postup čištění vsádkových reaktorů	28
3.3.2	Dávkování komponent a způsob polymerace ve vsádkových reaktorech	28
3.3.3	Metoda matematického výpočtu kinetického profilu polymerace	29
3.4	Analytické metody	30
3.4.1	Stanovení hmotnostního indexu toku taveniny (ITT)	30
3.4.2	Stanovení sypané hmotnosti (SH)	30
3.4.3	Stanovení XS polypropenu pomocí FIPA	31
4.	Výsledky a diskuze	32
4.1	Stanovení kinetických profilů polymerace v bloku kapalného propenu	32
4.2	Polymerace pomocí metody Stopped-Flow	34
4.2.1	Vliv uspořádání mísící zóny na výtěžek polymerace	34
4.2.2	Vliv uspořádání přívodu roztoku TEA na výtěžek	35
4.2.3	Stanovení kinetických profilů v prvních desetínách sekundy	35
4.3	Stanovení kinetických profilů v plynné fázi	39
5.	Závěr	47
6.	Seznam použitých zdrojů	48
7.	Seznam zkratk a symbolů	55

7.1	Zkratky.....	55
7.2	Symboly.....	55

1. ÚVOD

Dnešní dobu si již bez plastových výrobků nedovedeme představit. Obklopují nás a využíváme je v mnoha odvětvích lidské činnosti. Polypropen je po polyetenu druhý nejpoužívanější plast. V běžné praxi je pro něj zažitější a používanější triviální výraz „polypropylen“, ale v této práci bude používán dle IUPAC formálně správný výraz „polypropen“ (PP).

Od objevení Zieglerových-Nattových katalyzátorů výroba i využití PP stoupá až do dnešní doby. Monomer na jeho syntézu je netoxický a snadno dostupný propen, který polymeruje na PP bez ztrát a vedlejších produktů. Po konci užívání je materiál z PP snadno recyklovatelný.

Společně s rozvojem výroby a použití se rozvíjel i výzkum v této oblasti. I po více než 60 letech od objevů Zieglerových-Nattových katalyzátorů objevujeme nové poznatky a možnosti vylepšení. Postupem času bylo vyvinuto celkem 5 generací těchto katalyzátorů.

Pro účely průmyslové produkce i dalšího vývoje je podstatné znát kinetický profil polymerace propenu. Díky němu dokážeme přesně a efektivně upravovat podmínky polymerací tak, aby vznikl požadovaný materiál a celá výroba byla co nejefektivnější. V této problematice jsme byli schopni určit relativně přesně kinetický profil v řádech minut a hodin. Teprve až s rozvojem Stopped-Flow techniky je možné sledovat nejranější fáze polymerace a studovat kinetiku v řádech desetin sekund.

Tato práce se věnuje stanovení kinetiky polymerace propenu na dvou odlišných katalyzátorech s důrazem na popsání a vysvětlení kinetiky v raném stádiu polymerace. K tomuto účelu bylo využito laboratorního vybavení a výpočetních postupů firmy UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod (UniRPA-PIB), především jejich unikátní vysokotlaká Stopped-Flow aparatura umožňující provádět polymeraci kapalného propenu ve velmi krátkých časech (v řádu desítek až stovek milisekund).

2. TEORETICKÁ ČÁST

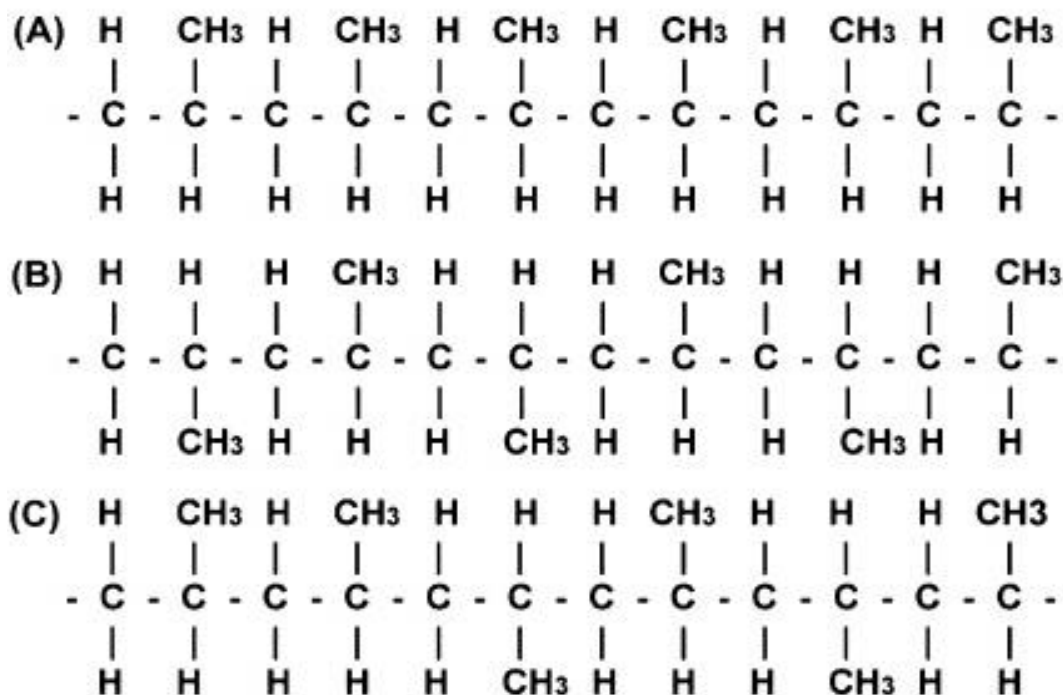
2.1 Polypropen

Polypropen (PP) je po polyetenu druhý v současné době nejprodukovanější termoplast. Je to především z důvodů levné výroby, dostupnosti výchozích surovin, dobrých vlastností, snadné zpracovatelnosti, ekologické nezávadnosti a možnosti relativně snadné recyklace. Historie jeho průmyslové výroby začíná po roce 1953, kdy byly objeveny Zieglerovy-Nattovy katalyzátory. Od té doby produkce PP roste, stejně tak jako se rozvíjí výzkum Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Mnoho objevů bylo za více než 60 let výzkumu provedeno, a tak dnes máme katalyzátory již 5. generace. Celosvětová produkce PP v roce 2016 byla 73,7 milionu tun. (1)

PP je semikrystalický polymer, typická krystalinita je 40 – 60 %, hustota 0,90 – 0,92 g/cm³, bod tání komerčních PP je 160 – 170 °C, u čistého izotaktického PP je to 171 °C, u syndiotaktického s 30 % krystalinitou je to jen 130 °C. Díky své krystalinitě je neprůhledný. Je vhodný pro tepelně náročnější aplikace. Krátkodobě do teploty 135 °C, dlouhodobě 100 °C. Ve srovnání s vysokohustotním polyetenem má vyšší pevnost v tahu i tlaku, tvrdost, odolnost proti oděru a korozi a menší propustnost pro plyny. Jeho nevýhody jsou především křehkost při teplotách pod 0 °C a nižší odolnost vůči atmosférické oxidaci. Je vhodný pro aplikace za teplot nad 10 °C, modifikované typy však mohou být vhodné i do teplot pod 0 °C. Z hlediska takticity se dělí na izotaktický, syndiotaktický a ataktický (viz Obr. 1). Využívá se především izotaktický PP. (2) (3) (4) (5)

PP lze použít pro výrobky, u kterých se požaduje tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. Používá se ve formě vláken a tkanin do podložek koberec a pytlů, fólie se používají na obalové materiály, z lisovaného PP se vyrábí kuchyňské dřezy a nádoby, vstřikováním PP se vyrábí přepravy, kbelíky a láhve na tekutiny, vyfukováním láhve a kontejnery. Z důvodu relativně nízké hustoty se PP ve velkém využívá v automobilovém průmyslu. Používá se jak pro výrobu částí exteriérů aut (např. nárazníky) tak i pro interiér aut (obložení dveří, palubní desky). Dále se z něj vyrábí netkané textilie pro hygienické potřeby, např. plínky. (2) (3) (4) (5)

Čistě ataktický amorfní PP se v průmyslu používá jen omezeně například jako lepidlo nebo modifikace houževnatosti izolačních pásů. Lze jej vyrobit například na katalytickém systému $\text{Ti}(\text{Oiso-Pr})_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{MgBu}_2$. (6)



Obr. 1: Rozdíly v takticitě PP: A) izotaktický PP B) syndiotaktický PP C) ataktický PP (7).

2.2 Zieglerovy-Nattovy katalyzátory

V roce 1953 objevil Karl Ziegler katalytický systém, pomocí něhož se dal polymerovat eten do dlouhých lineárních řetězců. Na základě těchto objevů Giulio Natta v roce 1954 vynalezl katalytický systém, s jehož pomocí se dal polymerovat i propen. Oba poté za své objevy dostali v roce 1963 Nobelovu cenu za chemii. (8) (9)

Zieglerův-Nattův katalyzátor se skládá ze sloučeniny přechodného kovu IV.B – VII.B skupiny periodické tabulky (např. halogenid titanu nebo vanadu) a organokovové sloučeniny kovu I.A, II.B, nebo III.A skupiny periodické tabulky prvků (např. hydridy, alkyl či aryl deriváty, lithia, zinku nebo hliníku), která je použita jako kokatalyzátor. Nejběžnější jsou katalyzátory založené na TiCl_3 . Ten se získá z TiCl_4 typicky redukcí alkyhlhliníkem. TiCl_3 existuje ve čtyřech krystalických modifikacích (α -, β -, γ - a δ - modifikace). Modifikace β - má lineární řetězovitou strukturu, zatímco ostatní mají vrstevnatou strukturu. (8) (9)

Zieglerovy-Nattovy katalyzátory se dělí podle generací. První generace je založená na původním Nattově katalytickém systému pro výrobu polypropenu, který se skládal z TiCl_3 a AlCl_3 . Vyráběl se reakcí TiCl_4 s dietylhlhliníchloridem (AlEt_2Cl) za nízké teploty v organickém rozpouštědle. Při následném srážení a rekrystalizaci vznikly sféroidní částice β - TiCl_3 s rekrystalovaným AlCl_3 . Zahříváním na 160 – 200 °C byla β -modifikace převedena na γ -modifikaci. Připravený katalyzátor byl aktivován dietylhlhliníchloridem. Takto vyrobený polypropen měl velmi nízký index izotakticity a navíc i aktivita katalyzátoru byla poměrně nízká, tudíž bylo nutné odstraňovat z produktu zbytky katalyzátoru a ataktický polypropen, což zdražovalo výrobu. (2) (8) (9) (10)

V roce 1971 si Solvay patentoval nový způsob produkce katalyzátoru. Byl založený na TiCl_3 a AlCl_3 tak jako první generace, ale zavedl následnou extrakci AlCl_3 pomocí etheru. To umožnilo získání čistějšího β - TiCl_3 , který byl transformován za katalýzy TiCl_4 při teplotách

menších než 100 °C do γ -formy. Katalytické částice druhé generace byly díky tomuto postupu menší a jejich měrný povrch byl přes 75 m²/g. Při polymeraci byly také aktivovány dietyhlhlinichloridem. Díky tomuto katalytickému systému se aktivita zvýšila pětinasobně oproti předchozí generaci a index izotakticity byl přes 95 %. Katalyzátory druhé generace byly také odolnější vůči katalytickým jedům než katalyzátory třetí a čtvrté generace, z důvodu vyššího obsahu titanu. Stále však bylo nutné odstraňovat zbytky katalyzátoru a ataktický polypropen z výsledného polymeru. (2) (9) (11)

U třetí generace katalyzátorů šel vývoj směrem k použití speciálních nosičů, na které by se deponoval katalyzátor, čímž by se zvýšil počet přístupných Ti center na povrchu TiCl₃. Po sérii výzkumů se MgCl₂ ukázal být jako vhodný nosič. Vyráběl se mletím směsi MgCl₂ a etylbenzoátu v kulových mlýnech. Nanesením TiCl₄ na tento nosič vznikl vysoce aktivní katalyzátor. Kombinace těchto sloučenin je vhodná především pro podobnou velikost Mg²⁺ a Ti⁴⁺ iontů, přibližně stejnou délku Mg-Cl a Ti-Cl vazby a izomorfní krystalickou mřížku. Dále bylo zjištěno, že jako kokatalyzátor je vhodnější použít trietyhlhliník. K tomuto katalytickému systému se ještě začala přidávat třetí sloučenina s elektron donorovým účinkem. Ta se navázala na taková místa MgCl₂ nosiče, která by způsobovala při navázání Ti ataktickou polymeraci. Rozeznává se interní donor, který se přidává do katalyzátoru již při jeho výrobě, a externí donor, který přichází na řadu až při samotné polymeraci. Typický interní donor pro 3. generaci katalyzátorů je etylbenzoát a jako externí donor aromatický ester (např. p-etoxybenzoát). Externí donor nahrazuje interní donor, který je vyextrahován při aktivaci katalyzátoru následkem reakcí s kokatalyzátorem. Tyto katalyzátory třetí generace měly na počátku polymerace velmi vysokou polymerační rychlost, která klesala po jedné hodině polymerace na cca 90 % původní hodnoty. (8) (12) (13)

Na počátku 80. let 20. století byly vyvinuty nové donory, které se odlišily od donorů používaných v předchozí generaci a byly používány pro 4. generaci katalyzátorů. Jedná se o bifunkční ftalátové estery, které se začaly používat jako interní donor, a organosilyl ethery (např. diisobutyldimetoxyasilan nebo cyklohexylmetyldimetoxyasilan), které se používaly jako externí donor. Tyto donory jsou schopny tvořit silné chelátové vazby s atomy Mg na povrchu katalyzátoru a výrazně zvýšily aktivitu katalyzátorů i index izotakticity výsledného polypropenu (14) (15). Typ použitého organosilyl etheru mění povahu aktivního místa, čímž se změní molekulová hmotnost produkovaného polymeru i izotakticitu (16). Dalším rozdílem oproti předcházející generaci byl vývoj katalyzátoru s řízenou velikostí částic a porozitou, což bylo docíleno chemickou aktivací MgCl₂. Nevýhodou těchto katalyzátorů je, že i výsledný polymer obsahuje ftaláty. U nich byl prokázán škodlivý efekt na lidské zdraví, a proto jsou v poslední době plasty s obsahem ftalátů postupně omezovány (17). Hlavní výhodou těchto katalyzátorů oproti předešlé generaci je především jejich větší stabilita během polymerace (8).

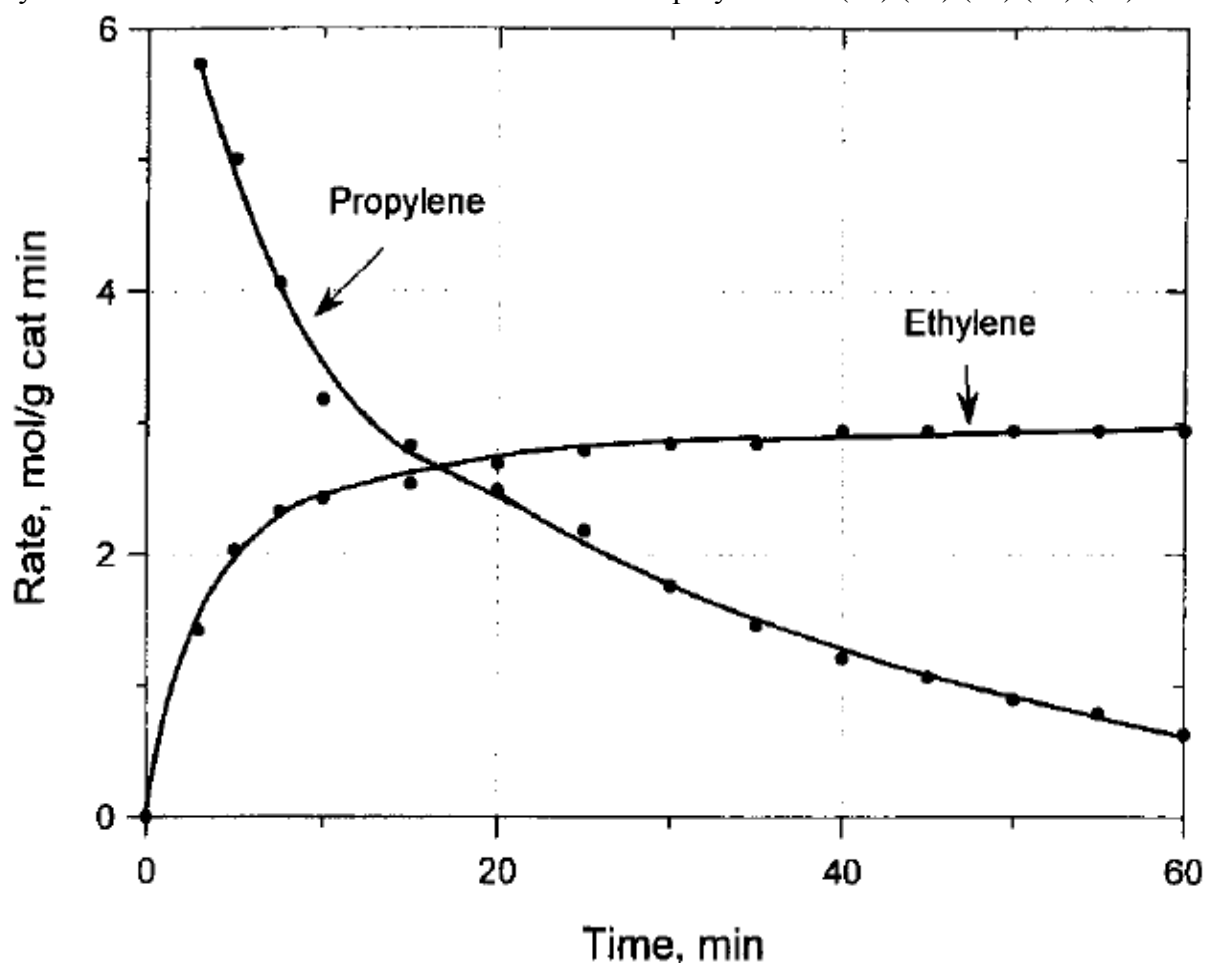
Pátá generace je poslední z této řady. Od čtvrté generace katalyzátorů se liší interním donorem. V roce 1988 byly firmou Montedison vyvinuty substituované 1,3-diethery (např. (2,2-dialkyl-1,3-dimetoxypropan), které se ukázaly být jako ideální vnitřní donor, protože při kontaktu s kokatalyzátorem nedojde k jejich extrakci v takové míře jako u donorů předešlých generací. Katalytický systém s tímto donorem měl velmi vysokou aktivitu a produkoval polymery s vysokým indexem izotakticity. Problém čtvrté generace byla nemožnost ovlivňovat polydisperzitu. U páté generace je možné tento parametr lépe řídit. S použitím

dietherů se index polydisperzity snižuje na zhruba 3 – 5 (u 4. generace to bylo 4 – 7). Naopak pro vyšší polydisperzitu je možné používat sukcináty jako interní donory a dosáhneme index polydisperzity 5 – 15. Je to tak z důvodu větší vzdálenosti mezi atomy kyslíku, následkem čehož mohou sukcináty při koordinaci s atomy Mg zaujímat větší množství konformací. To vede k vyšší konfigurační rozmanitosti aktivních míst ve srovnání s diethery, které mají mezi kyslíkovými atomy menší prostor. (18) (19) (20) (21)

2.3 Polymerační kinetika α -olefinů na Zieglerových-Nattových katalyzátorech

Typický kinetický profil Zieglerových-Nattových nosičových katalyzátorů se při polymeraci propenu a etenu značně liší. Zatímco u etenu můžeme pozorovat pozvolný nárůst polymerační rychlosti, kdy reakce dosáhne maximální rychlosti až řádově desítky minut po začátku reakce, u polymerace propenu je typický prudký nárůst polymerační aktivity již v prvních sekundách polymerace, který je následovaný postupným poklesem. Počáteční nárůst rychlosti u propenu je tak velký, že jej nedokážeme zaznamenat běžnými prostředky. Kinetický profil této polymerace tedy poté vypadá tak jako na Obr. 2. Počáteční nárůst vůbec není zaznamenán a můžeme vidět jen pokles. (22) (23)

Pro studium prvních desetin sekund až sekund polymerace nám ale může posloužit metoda Stopped-Flow (viz kapitola 2.5), která se ukázala jako jedna z užitečných technik při výzkumu aktivních míst a mechanismu koordinační polymerace. (24) (25) (26) (27) (28)



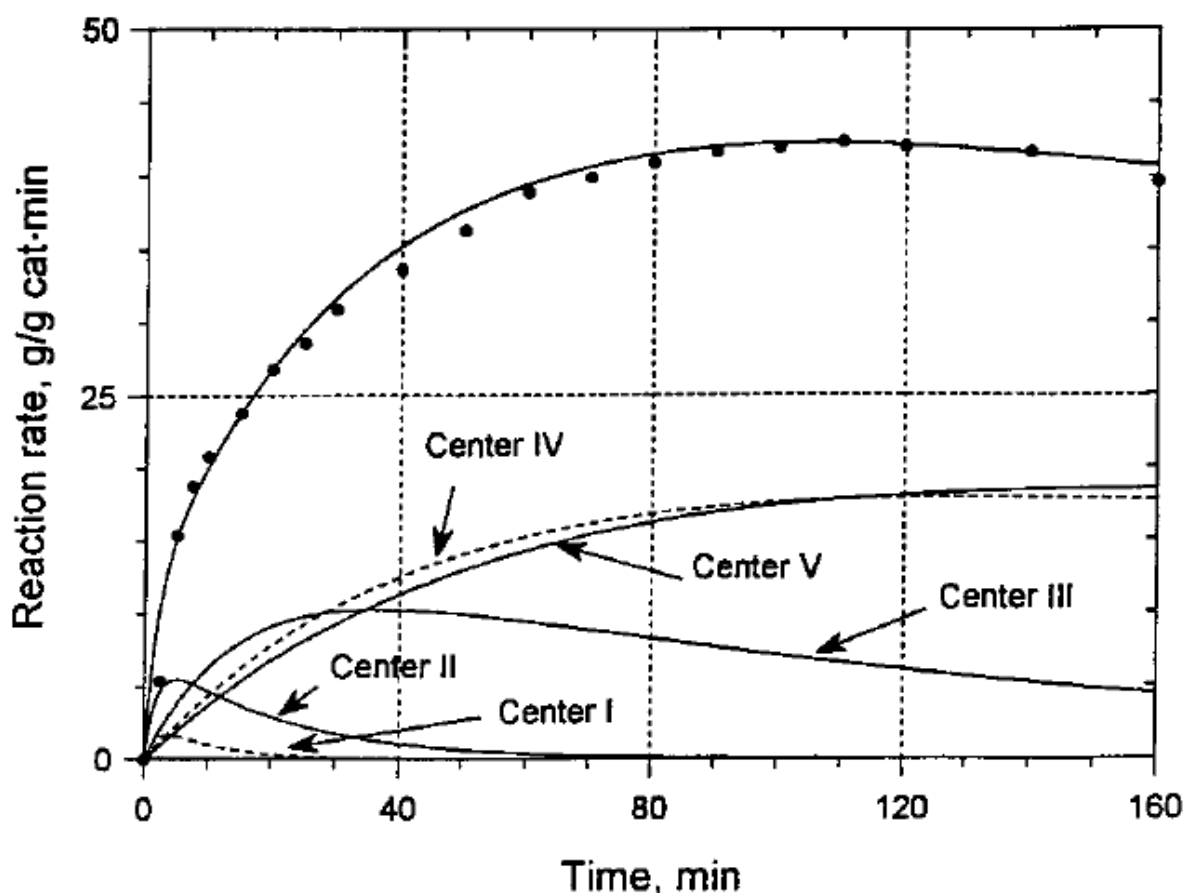
Obr. 2: Srovnání kinetiky polymerace propenu a etenu při polymeraci na katalytickém systému $\text{TiCl}_4/\text{dibutylftalát}/\text{MgCl}_2\text{-TEA}/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ při 70 °C (23).

Studiem poklesu rychlosti polymerace propenu a rozdílů kinetických křivek etenu a propenu se zabývala řada autorů, kteří navrhli několik vysvětlení (29) (30). Nejrozšířeněji je přijímána teorie, že nosičové katalyzátory na bázi titanu obsahují 2 různé skupiny aktivních center. (23)

Centra z první skupiny lze dále dělit na 2 druhy (viz centra IV a V z Obr. 3). Mají společnou vlastnost, že jejich vznik trvá relativně dlouho, ale zato následně je v řádu hodin jejich kinetika téměř konstantní. Jejich rychlostní konstanta deaktivace k_d je $6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Mohou polymerovat pouze eten, zatímco vyšší α -olefiny ne. Proto při případné kopolymeraci etenu s propenem jen špatně začleňují propenové jednotky do řetězce. (23)

Naproti tomu centra z druhé skupiny (centra I, II, III) mohou polymerovat všechny α -olefiny. Jsou v přesném kontrastu k centrům první skupiny – rychleji vznikají, ale zato zase rychleji zanikají. Jejich k_d je 5 – 15 krát vyšší než u center z první skupiny. Jednotlivé druhy center se také liší svou stereospecifitou a středními molekulovými hmotnostmi výsledných polymerů. (23)

Touto teorií tedy lze vysvětlit rozdíl mezi kinetickými profily propenu a etenu z Obr. 2. Propen je polymerován centry, která se formují velice rychle, ale jsou nestabilní, a tak v krátkém čase zanikají. U polymerace etenu hrají roli především centra prvního typu, jejichž vznik trvá delší dobu, ale jsou stabilnější. (23)

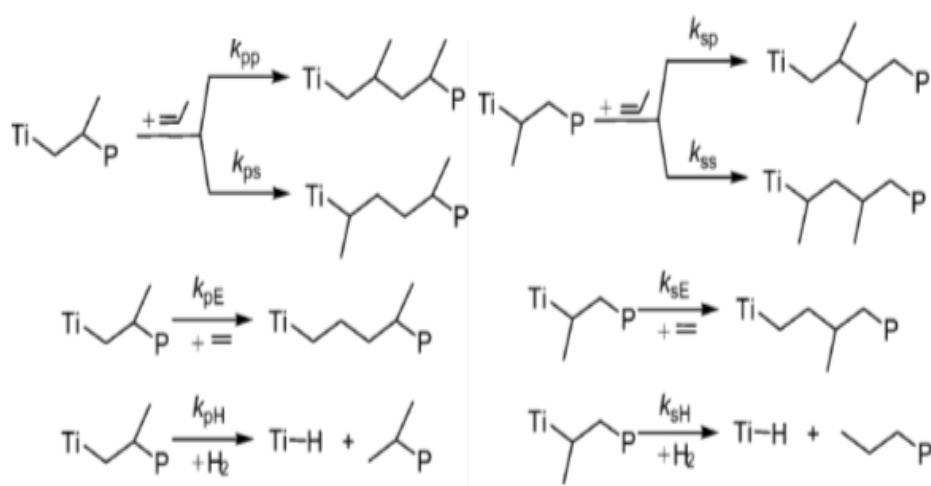


Obr. 3: Separace kinetických křivek reprezentujících jednotlivá aktivní centra pro polymeraci etenu při teplotě 85 °C na katalyzátoru $\text{TiCl}_4/\text{dibutylfthalát}/\text{MgCl}_2\text{-TEA}$, bez vodíku a při koncentraci monomeru 0,86 M.

Tuto teorii podporují i jiní autoři (31) (32) (33). Chien a kol. uvádějí, že deaktivace nastává bez ohledu na přítomnost monomeru a je způsobena interakcí katalyzátoru s alkyhlíníkovou sloučeninou. Alkyhlíník redukuje Ti^{3+} na nižší oxidační stav, zejména Ti^{2+} (29). Bylo pozorováno, že Ti^{2+} je neaktivní při polymeraci propenu, avšak při polymeraci etenu je stále aktivní (30) (31) (32) (34) (35). Během 5 hod polymerace se frakce aktivních míst Ti^{3+} rychle snižuje na nulu, zatímco koncentrace aktivních míst Ti^{2+} roste až do své maximální koncentrace 24 % v čase 2 hod. Poté i ta klesá na cca 5 % po 6 hod polymerace (36).

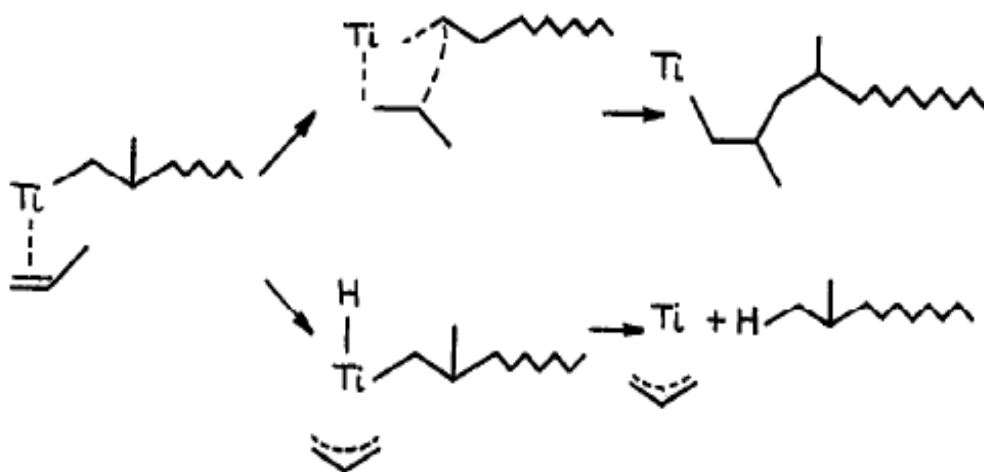
Některými autory je nepravidelná (2,1)-inzerce monomeru do rostoucího řetězce považována za hlavní příčinu poklesu aktivity při propenové polymeraci (23) (34) (37) (38) (39) (40) (41). Tato nepravidelná (2,1)- inzerce monomeru způsobuje, že vysoce izospecifická aktivní místa jsou prakticky neschopná další inzerce propenu, a to hlavně z důvodu relativně vysoké stability vytvořeného komplexu, ale taky ze sterických důvodů. Vodík konvertuje skupinu $Ti-CH(CH_3)_2$ na skupinu $Ti-H$, která reaktivuje aktivní místo. Reaktivace nepravidelných (2,1)-vložených propenových jednotek je až 1000 krát pomalejší než běžná (1,2)-inzerce (23).

Podle Busica je v případě katalyzátoru na bázi $MgCl_2$ cca 10 – 30 % všech aktivních center spících (39).



Obr. 4: Pravidelné (1,2) a nepravidelné (2,1) vložení propenu a následná reaktivace etylenem nebo vodíkem (39).

Jiné vysvětlení tvorby spícího místa bylo navrženo Guyotem. Ten tvrdí, že spící centrum pochází z přenosové reakce monomeru. Popisovaná přenosová reakce vede ke stabilní spící π -allylové struktuře a je běžná především po (2,1)-inzerce (42).



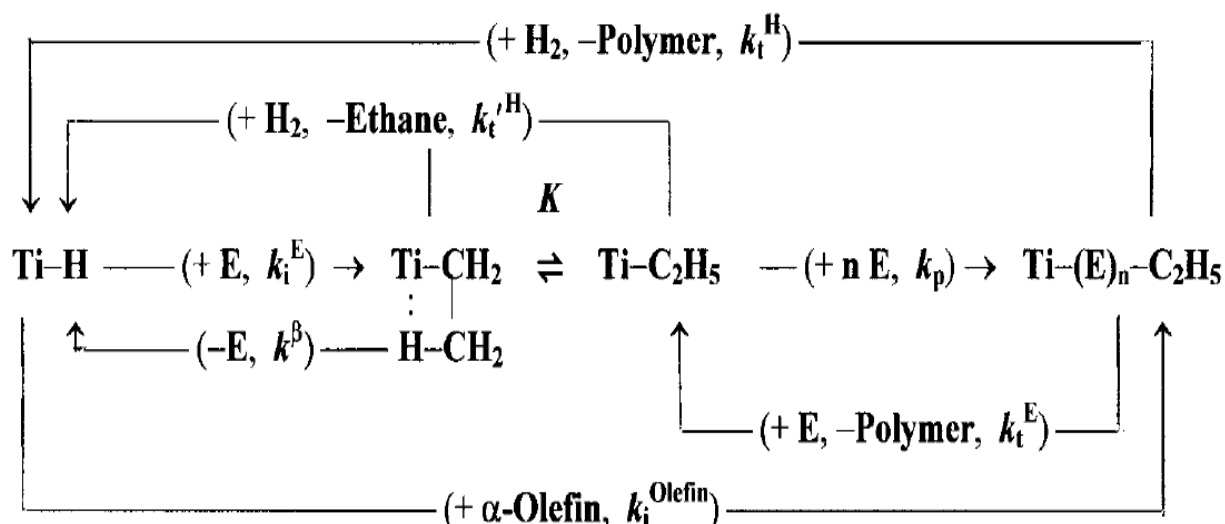
Obr. 5: Mechanismus tvorby spícího aktivního centra dle Guyota (42).

Někteří vědci předpokládají, že rychlý pokles polymerační rychlosti je způsobený fyzikálním jevem založeným na vytvoření difuzní bariéry a snížení difuze monomeru k aktivnímu místu v důsledku zapouzdření katalyzátoru polymerní vrstvou (29) (34) (43) (44).

Jiná teorie také tvrdí, že pokles aktivity je zaviněn omezením difuze. Tato difuzní bariéra je způsobena při vyšších teplotách částečně roztaveným již vzniklým polymerem. Bylo totiž zjištěno, že při relativně vysokých polymeračních teplotách dochází k částečnému roztavení polymeru. (45)

Další hypotéza deaktivace spočívá v kombinaci chemických a fyzikálních jevů. Chemickým jevem se v tomto případě myslí například snížení koncentrace aktivních míst redukcí kokatalyzátorem a fyzikálním jevem především difuzní bariéra, kterou utváří izotaktický polypropen vzniklý okolo katalytických částic na začátku polymerace a který brání přístupu monomeru ke katalyzátoru. (46)

Kisin navrhl dnes všeobecně přijímanou teorii deaktivace katalyzátoru při polymeraci etenu. Předpokládal, že relativně stabilní komplex $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ se tvoří v polymeračních reakcích etenu vždy po vložení etenové jednotky do vazby Ti-H , stejně tak jako po každé přenosové reakci monomerem (viz Obr. 6). Při modelování kinetiky polymerace etenu bylo odhadnuto, že stabilita komplexu $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ udržuje velkou část aktivních míst (70 – 75 %) ve spícím stavu. Frekvence vzniku vazby Ti-H (následovaná tvorbou komplexu $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$) je významně vyšší v přítomnosti vodíku. To by mohlo vysvětlovat, proč přidání vodíku snižuje rychlost polymerace etenu. Při kopolymeraci etenu s propenem se propenová monomerní jednotka vloží do vazby Ti-H , což vede k tvorbě stabilního komplexu $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$. Z tohoto důvodu je při kopolymeraci vyšší rychlost polymerace, než při homopolymeraci etenu za stejných podmínek. (23) (39) (47)



Obr. 6: Schéma rovnováhy mezi aktivním a spícím centrem při polymeraci etenu (47).

2.4 Kinetické modely polymerace

K objasnění rychlého poklesu aktivity katalyzátorů při polymeraci propenu bylo navrženo několik teorií (47). Kissin (48) navrhl, že polymerační systém obsahuje dva různé typy aktivních center: stabilní a vysoce nestabilní. Celkové množství aktivních center v polymeračním systému lze vyjádřit jako:

$$[C^*] = [C_1^*] + [C_2^*] \quad (1)$$

kde $[C_2^*]$ značí koncentraci stabilních aktivních center. Tato koncentrace se během polymerace téměř nemění a odpovídá za stacionární část polymerační křivky. Člen $[C_1^*]$ značí nestabilní aktivní centra, která se rychle deaktivují, což má za následek rychlý a velký pokles aktivity.

Za předpokladu, že rychlost deaktivace aktivních center závisí pouze na koncentraci katalyzátoru, tak pokles koncentrace aktivních center může být poté vyjádřen kinetickou rovnicí prvního řádu:

$$-\frac{[C_i]}{dt} = k_{di} \cdot [C_i^*] \quad (2)$$

Po integraci dostáváme rovnici:

$$[C_{i,t}^*] = [C_{i,0}^*] \cdot \exp(-k_{di} \cdot t) \quad (3)$$

kde k_{di} znamená rychlostní konstanta deaktivace a $[C_{i,0}^*]$ je počáteční koncentrace aktivních center. (34) (48) (49) (50)

Celková rychlost polymerace pak může být zapsána rovnicí:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [C^*] \quad (4)$$

kde $[M]$ je koncentrace monomeru a k_p je rychlostní konstanta propagace.

Dosažením z rovnice (3) do rovnice (4) dostaneme:

$$R_{p,t} = k_p \cdot [M] \cdot [C_i^*] \cdot \exp(-k_{di} \cdot t) \quad (5)$$

což může být zjednodušeno na:

$$R_{p,t} = R_{p,0} \cdot \exp(-k_{di} \cdot t) \quad (6)$$

kde $R_{p,t}$ je polymerační čas v čase t a $R_{p,0}$ v čase 0.

Katalytický systém s více druhy aktivních míst, které se deaktivují různými rychlostmi, můžeme vyjádřit sumou těchto kinetických rovnic:

$$R_{p,t} = \sum R_{pi,0} \cdot \exp(-k_{di} \cdot t) \quad (7)$$

Některé kinetické modely používají Langmuir-Hinshelwoodovu adsorpční izotermu. Celková rychlost polymerace je potom: (22)

$$R_p = k_p \cdot [C^*] \cdot \frac{K_M \cdot [M]}{1 + K_A \cdot [A] + K_M \cdot [M]} \quad (8)$$

kde k_p je rychlostní konstanta propagace, $[A]$ koncentrace kokatalyzátoru, $[M]$ koncentrace monomeru a K_A a K_M jsou rovnovážné adsorpční konstanty kokatalyzátoru a monomeru. Protože aktivace nestabilních center nastává v průběhu velmi krátkého času ($<0,1$ s), lze s pomocí těchto teorií určit jen kinetický profil deaktivace katalyzátoru. Skoumal navrhl použít kinetickou závislost na základě používaného kinetického modelu vyjádřeného v rovnici (4) v kombinaci s kinetickou rovnicí deaktivace n -tého řádu popsanou Al Haj Ali: (51) (52)

$$-\frac{[C_i]}{dt} = k_{di} \cdot [C_i^*]^n \quad (9)$$

Tato rovnice má však pouze empirický význam. Kombinace vyjádřených rovnic poskytuje obecnou rovnici pro popis rychlé deaktivace nestabilních míst podle kinetiky deaktivace n -tého řádu:

$$R_{p,t}f = [R_{p,0}f^{1-n} + (n-1) \cdot K_D \cdot [M]^{1-n} \cdot t]^{\frac{1}{1-n}}; K_D = k_p^{1-n} \cdot k_{df} \quad (10)$$

Integrací této funkce vyjádříme závislost výtěžku na polymeračním čase:

$$Y_y f = \frac{R_{p,0} f^{2-n} [R_{p,0} f^{1-n} + (n-1) \cdot K_D \cdot [M]^{1-n} \cdot t]^{\frac{2-n}{1-n}}}{(2-n) \cdot K_D \cdot [M]^{1-n}}; n \neq 1, n \neq 2 \quad (11)$$

Pro popis stabilních aktivních center lze použít spojení kinetické rovnice prvního stupně pro aktivaci a kinetické rovnice také prvního stupně pro následnou reakci, kterou je deaktivace:

$$R_{p,t} S = (1 - \exp(-k_a \cdot t)) \cdot (R_{p,0} S \cdot \exp(-k_{ds} \cdot t)) \quad (12)$$

Po integraci získáme:

$$Y_{tS} = \frac{R_{p,0} S}{(-k_{ds})} \cdot (\exp(-k_{ds} \cdot t) - 1) - \frac{R_{p,0} S}{(-k_a - k_{ds})} \cdot (\exp((-k_a - k_{ds}) \cdot t) - 1) \quad (13)$$

kde k_a je rychlostní konstanta aktivace aktivních center.

Pro charakterizaci kinetiky polymerace propenu na katalyzátoru TiCl_4 s nosičem MgCl_2 byla v této práci použita kombinace funkcí.

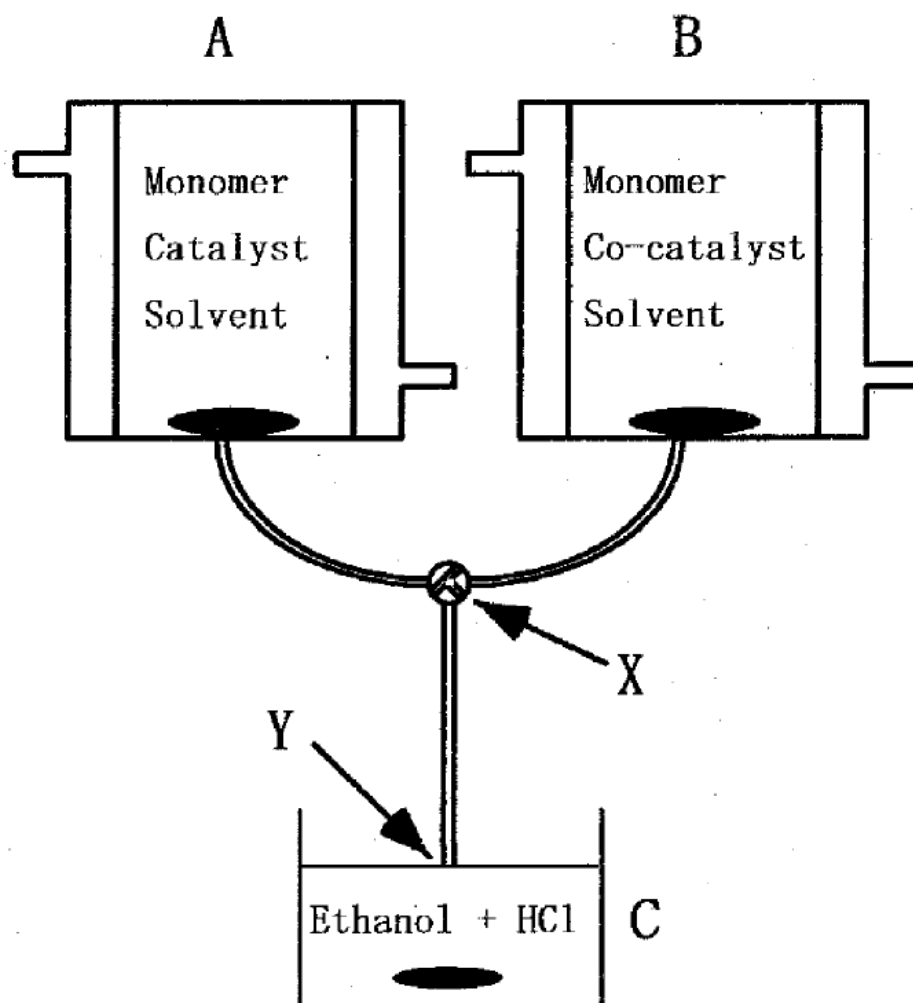
2.5 Polymerace metodou Stopped-Flow

Základní princip metody Stopped-Flow je následující: dva reaktanty jsou přiváděny dvěma oddělenými kapilárami. V určitém bodě jsou tyto dva reaktanty smíchány, tudíž spolu začnou reagovat a po určitou dobu společně již smíchány proudí do nádoby s terminační směsí, která ukončí jejich reakci a stabilizuje produkt. Pro správnou interpretaci výsledků a provedení metody Stopped-Flow musí být splněny následující požadavky:

- Aktivní centra katalyzátoru musí být utvořena po interakci s kokatalyzátorem téměř okamžitě po jejich kontaktu, jinak doba nutná k jejich vzniku ovlivňuje výtěžek.
- Během reakce musí být průtok roztoků komponent konstantní.
- Je třeba zabránit teplotnímu a koncentračnímu gradientu, polymerační teplo musí být dostatečně odváděno.
- Konverze monomeru musí být nízká, abychom mohli zanedbat změny v koncentraci polymerační suspenze a eliminovat teplotní efekty polymerace.
- Reakci je nutné ukončit ihned a úplně. Především se tím odchylkám v polymeračním čase a mohou být ignorovány nechtěné vedlejší reakce způsobené pomalým nebo reversibilním ukončením reakce.
- Musí být získáno dostatečné množství polymeru, aby s ním mohly být provedeny potřebné analytické techniky. (24)

Stopped-Flow polymerační aparatura s dvěma nádobami byla rozsáhle aplikována pro studium homopolymerace a kopolymerace olefinů. Schématický náčrt této aparatury zobrazuje Obr. 7. V typické polymerační proceduře jsou katalytická suspenze i roztok kokatalyzátoru nasyceny monomerem a proudí současně teflonovou trubicí z nádob A a B do nádoby C s terminační směsí. Polymerace probíhá v teflonové kapiláře z bodu X do bodu Y

a následně je reakce v terminační směsi ukončena. Polymerační čas může být regulován délkou polymerační kapiláry, nebo rychlostí toku katalytických komponent. (24) (26) (53) (22)



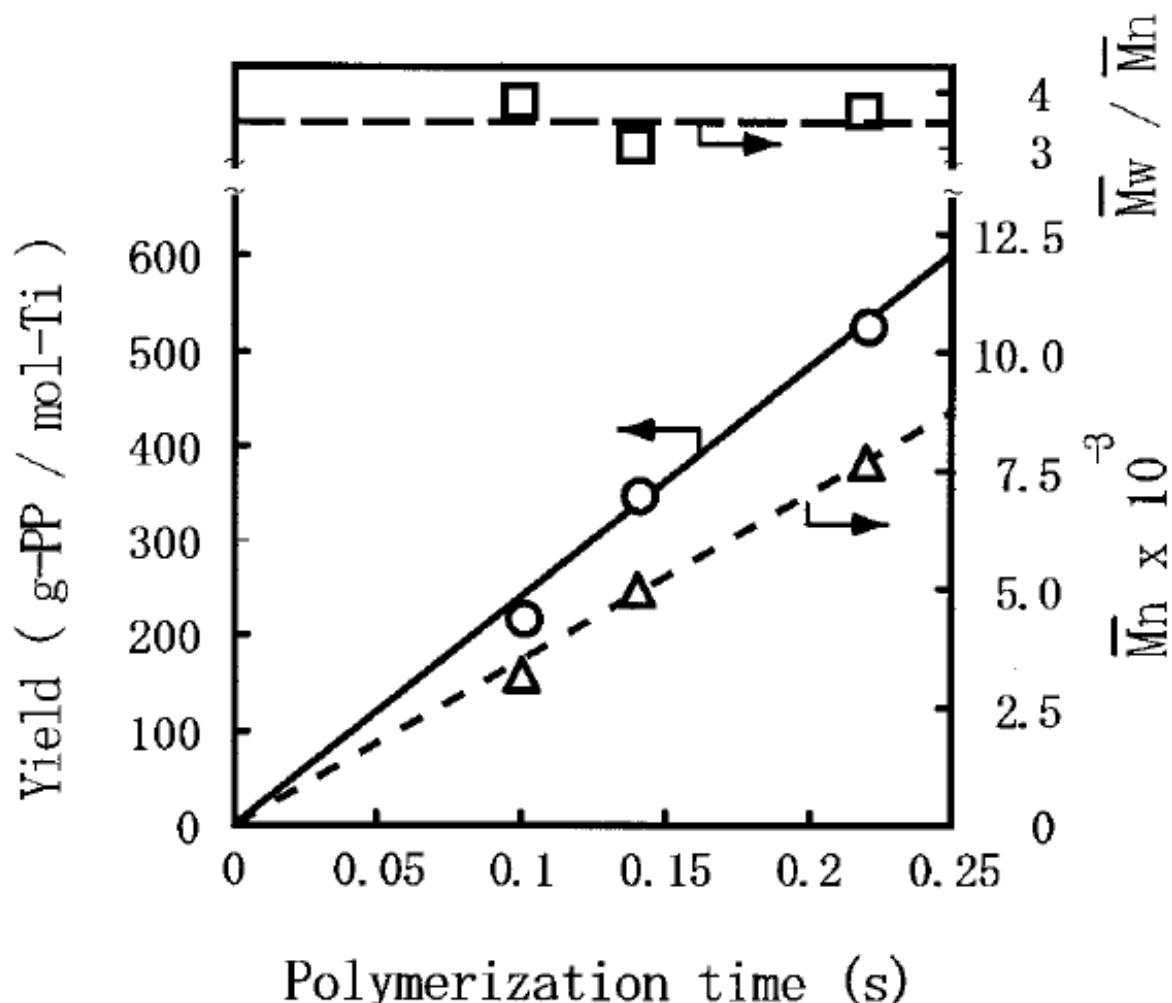
Obr. 7: Schéma aparatury pro suspenzní homopolymeraci v organickém rozpouštědle metodou Stopped-Flow (24).

Při polymeraci propenu na Zieglerových-Nattových katalyzátorech se rychlost reakce během času mění. V prvních několika sekundách až minutách rychlost roste z nuly až na maximální rychlost polymerace, poté většinou nelineárně klesá.

Polymerace metodou Stopped-Flow trvá v řádu desetin sekundy, což je doba kratší než průměrná doba růstu polymerního řetězce. Touto metodou tedy lze získat polymer v počátečním polymeračním stupni, který není ovlivněn přenosovými reakcemi, degradací katalyzátoru a přesně odráží povahu aktivních center. (24)

Di Martino a kol. provedli experiment s polymerační dobou 1,4 s. Pozoroval rychlý nárůst polymerační rychlosti až nad 60 kg-PP/(g-Kat·h), který byl následovaný poklesem po 1 s až na rychlost 9 kg-PP/(g-Kat·h). (54)

Podle závěrů Terana a kol. tvorba aktivního místa trvá zhruba 0,1 s. Mori a kol. získali výsledky naznačující, že tvorba aktivního místa je dokonce ještě rychlejší a trvá cca 0,01 s. (22)



Obr. 8: Závislost výtěžku polymerace, střední relativní molekulové hmotnosti a koeficientu polydisperzity na čase (24).

Polymerace metodou Stopped-Flow má charakter kvazi-živé polymerace. Hmotnostní výtěžek a střední relativní molekulová hmotnost rostou lineárně, zatímco index polydisperzity je konstantní (viz Obr. 8).

Polymerace s těmito vlastnostmi (málo přenosových reakcí a konstantní rychlost polymerace v rámci velmi krátkého polymeračního času) nelze provést žádnou jinou polymerační technikou používanou pro výzkum Zieglerových-Nattových katalyzátorů. (24)

Metoda Stopped-Flow byla vyvinuta na počátku čtyřicátých let profesorem Chancem pro studium reakcí enzymů (55). Pro výzkum kinetiky enzymů se využívá dodnes (56) (57).

Pro výzkum polymerace propenu na Zieglerových-Nattových katalyzátorech ji poprvé využili Keii a Terano v roce 1987. (22)

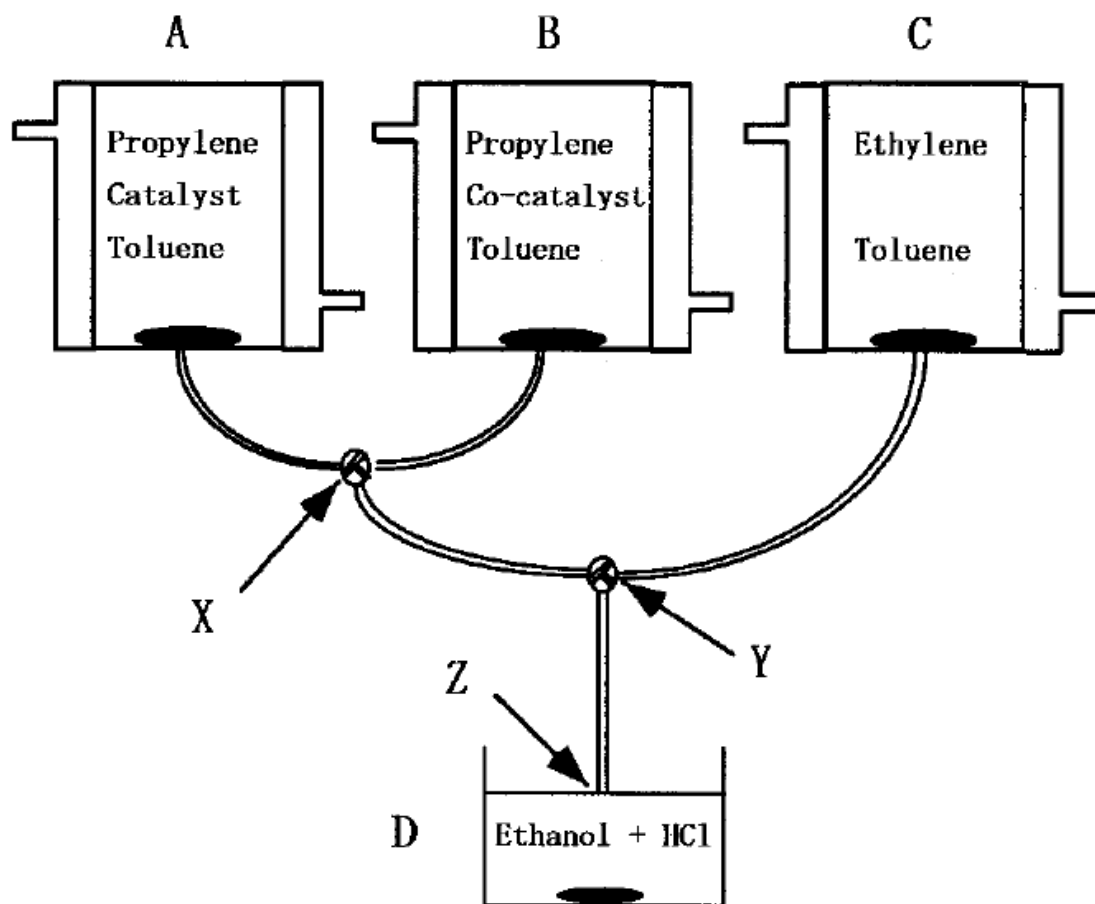
Stopped-Flow metoda je užitečný nástroj pro objasnění kinetických mechanismů a morfologie polymerních částic. (28)

Technologií Stopped-Flow je možné realizovat i experimenty s plynou fází. Do temperovaného reaktoru se rychlým pulzem přivede plyn, který je po určité době vyfouknut a reaktor je naplněn CO_2 . Pomocí této metody byl studován efekt teploty na polymeraci propenu v plynné a kapané fázi. Bylo zjištěno, že při vyšší teplotě jsou některá aktivní místa citlivá na teplotu a mohou degradovat, což vede k nižší aktivitě. (58)

Také byl studován rozdíl mezi polymeracemi se suchým práškovým katalyzátorem a suspenzí katalyzátoru v minerálním oleji. Polymerace se suchým katalyzátorem se dříve přehřívá, vede k deaktivaci katalyzátoru a nižším aktivitám, protože minerální olej může absorbovat část vyprodukovaného tepla a zpomaluje difuzi monomeru ke katalyzátoru. (59)

Hoza (60) pomocí této aparatury připravoval kopolymery typu polypropen-blok-poly(propen-co-eten). Bylo zjištěno, že významná část řetězců připravených pomocí Stopped-Flow aparatury byly blokové kopolymery složené z bloku semikrystalického polypropenu a bloku amorfního kopolymeru propenu a etenu.

Jedno z důležitých využití metody Stopped-Flow je výzkum syntézy olefinových kopolymerů s přesně definovanými strukturami. Při tomto výzkumu syntézy kopolymerů se využívá systém aparatury s 3 nádobami (viz Obr. 9). Katalyzátor s monomerem jsou v nádobě A a kokatalyzátor taktéž s monomerem v nádobě B. Roztok s etenem je umístěn v nádobě C. Polymerace propenu probíhá mezi body X a Y, následně je provedena kopolymerace propenu s etenem mezi body Y a Z. V bodě Z se dostanou komponenty do styku s terminační směsí a polymerace je ukončena. (24) (53)



Obr. 9: Schéma aparatury pro kopolymeraci metodou Stopped-Flow (24).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

Při pokusech byl použit propen polymerační čistoty dodaný z firmy Unipetrol RPA, s.r.o., Litvínov, který byl dočištěván průchodem přes 6 čistících věží v UniRPA-PIB. Výsledný propen měl obsah CO a COS pod 0,01 ppm, obsah vody a kyslíku pod 0,1 ppm. Pro práci byly použity dva komerčně vyráběné katalyzátory od firmy W. R. Grace & Co (USA). Katalyzátor A na bázi $\text{MgCl}_2/\text{ftalát}/\text{TiCl}_4$ s obsahem 1,6 hm.% Ti v suchém katalyzátoru a katalyzátor B na bázi $\text{MgCl}_2/\text{diester}/\text{TiCl}_4$ (obsahující netfalátový diester) s obsahem 4,7 hm.% Ti v suchém katalyzátoru. Zásobní suspenze katalyzátoru A byly dispergovány buď v n-heptanu, nebo v minerálním oleji (MO), katalyzátor B byl vždy dispergován v minerálním oleji. Tyto heterogenní směsi (katalyzátor + n-heptan, katalyzátor + MO) tvořily systém dále uváděný jako „suspenze katalyzátoru“. Suspenze katalyzátoru byla skladována ve skleněných dávkovacích baňkách pod permanentním proudem dusíku. Koncentrace suchého katalyzátoru v suspenzi katalyzátoru byla 260 – 300 mg/ml.

Kokatalyzátor triethylhliník (anglicky triethylaluminium – TEA) s velmi nízkým obsahem hydridu hlinitého (<0,05 hm.%) pochází od společnosti Lanxess (Německo). Čistý TEA byl zředěn n-hexanem na koncentraci 20 hm.% a uchován v nádobě z nerezové oceli pod dusíkovou atmosférou.

Povrchově aktivní činidlo N,N-bis-(2-hydroxyetyl)-C13-15alkyl amin (komerční název „Atmer 163“) byl zakoupen od firmy Croda International. Atmer 163 byl probubláván 60 min proudem dusíku při 100 °C z důvodu odstranění kyslíku a vody.

Dusík byl dodán společností Linde Gas a.s. (Česká republika). Byl dočištěván průchodem čistícími věžemi s měděným katalyzátorem a molekulovým sítem 3A. Obsah kyslíku a vody v dusíku byl pod 0,1 ppm.

3.2 Stopped-Flow aparatura

Velká část dat použitých v této práci byla získána na unikátní vysokotlaké Stopped-Flow aparatuře (viz Obr. 12) zkonstruované ve firmě UniRPA-PIB. Hlavní části aparatury jsou:

- 6 litrová vodou temperovaná tlaková nádoba z nerezové oceli. Tato nádoba sloužila jako zásobní nádoba pro suspenzi katalyzátoru v kapalném propenu. Před začátkem každého pokusu byla naplněna 2 500 g propenu.
- Speciální zařízení pro dávkování roztoku TEA v n-hexanu založené na pístovém průtoku roztoku TEA ve 12 m dlouhé trubce o vnitřním průměru 4 mm.
- 100 litrová nemíchaná tlaková nádoba (max. tlak 2,2 MPa) z nerezové oceli s vodním temperačním duplikátorem. Absence míchání umožňovala udržovat stálý tlak v nádobě bez ohledu na teplotu komponent umístěných uvnitř této nádoby.

Hlavní částí Stopped-Flow aparatury byla 100 litrová tlaková nádoba, ve které byl umístěn skleněný kapilární polymerační reaktor, který ústil pod hladinu 2-propanolu, sloužícího jako terminační roztok. Experimenty byly prováděny při tlaku cca 1,8 MPa a teplotě 40 °C. Tlak uvnitř nádoby, při kterém byly ve skleněném reaktoru prováděny Stopped-Flow pokusy, byl monitorován digitálním tlakoměrem PM4 (PMA, Německo), a teplota termočlánkem typu E (Omega, USA).

6 litrová míchaná tlaková nádoba sloužící jako zásobník suspenze katalyzátoru v kapalném propenu má maximální pracovní tlak 4,0 MPa a teplotu 100 °C. Míchadlo je poháněno elektrickým motorem. Teplota a tlak uvnitř 6 litrové tlakové nádoby byly měřeny přístroji stejné provenience jako v případě 100 litrové nádoby.

Pro měření tlakové difference mezi 6 litrovým zásobníkem suspenze katalyzátoru v kapalném propenu a 100 litrovou nádobou s polymerační reaktorem a terminační směsí byl použit diferenční tlakoměr PDM70 (Endress+Hauser, Německo) s rozsahem měření -500 – 500 mBar.

Pro dávkování kokatalyzátoru TEA byl použit následující systém: Roztok TEA v n-heptanu o koncentraci 20 hm.% byl uchováván v 1 litrové nádobě pod neustálým mírným přetlakem dusíku (cca 0,1 MPa) a následně bylo 150 ml tohoto roztoku převedeno do předem vakuované 12 m dlouhé nerezové trubky o vnitřním průměru 4 mm stočené do vzestupné spirály. Z této trubky byl roztok TEA následně napouštěn do Stopped-Flow reaktoru pístovým tokem vytvářeným kapalným propenem vstupujícím do horní části této 12 m zásobníkové spirály. Rychlost pístového toku TEA byla řízena pomocí kapalinového hmotnostního dávkovače od firmy Bronkhorst (Nizozemsko). Dávkovač umožňoval napouštět zkapalněný propen do spirály a tím dávkovat TEA do Stopped-Flow reaktoru průtokem v rozsahu 15 – 300 g/h.

Prívod suspenze katalyzátoru z 6 litrové do 100 litrové nádoby byl realizován měděnou trubicí o vnitřním průměru 3 mm, ostatní rozvody v aparatuře Stopped-Flow byly vyrobeny z bezešvých kapilár z nerezové oceli (W.R. Grace, USA). Ve Stopped-Flow aparatuře byly použity kulové a vlnovcové ventily od firmy Swagelok (USA).

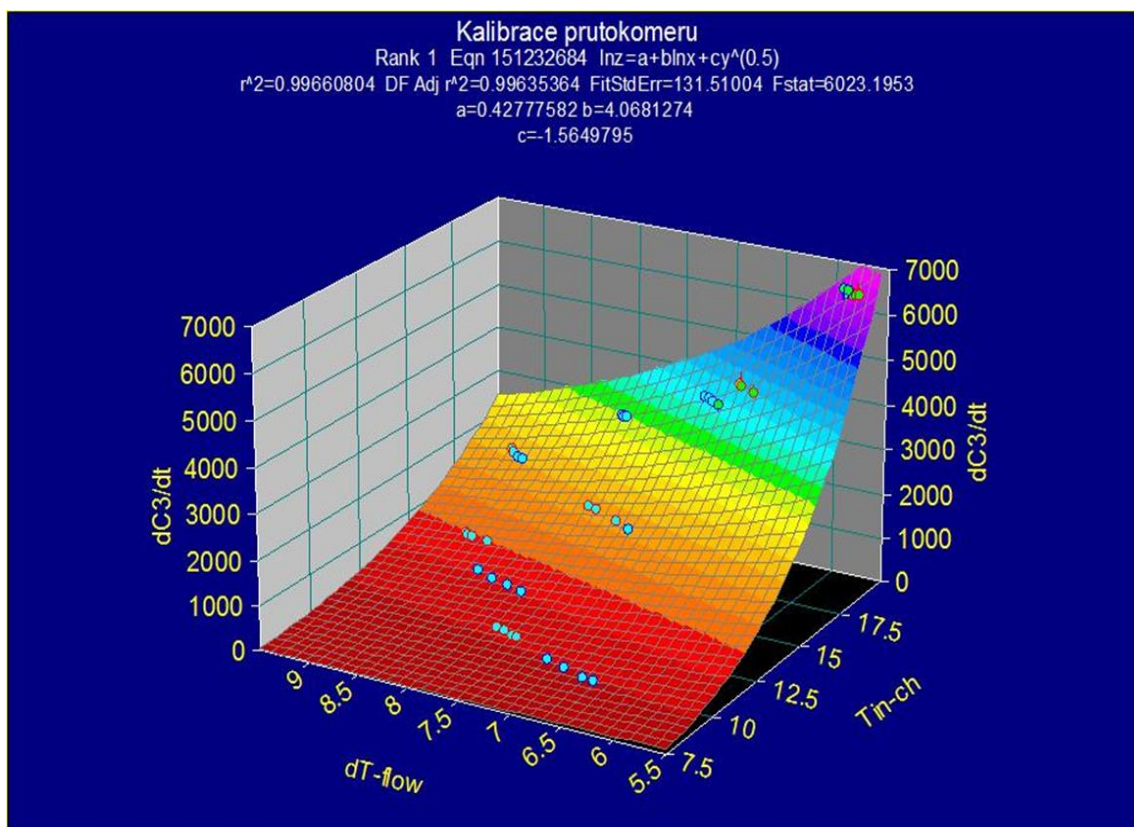
Experimenty byly řízeny průmyslovým počítačem APT 1000G (AMIT, Česko) připojeným ke stolnímu počítači s řídicím softwarem programovaným v ControlWeb 6.1 firmou ControlSoft s.r.o. (Česká republika).

Pro měření průtoku suspenze katalyzátoru v kapalném propenu z 6 litrového zásobníku do 100 litrové tlakové nádoby byl použit průtokoměr zkonstruovaný v UniRPA-PIB, neboť komerčně dostupné průtokoměry nejsou konstruovány pro průtok koncentrované suspenze. Měření bylo založeno na přesném stanovení teplotní změny katalytické suspenze po průchodu malým vodním chladičem.

Průtokoměr byl kalibrován podle závislosti uvedené v Obr. 10 v rozsahu 1500 – 7000 g/h s přesností 10 %.

Obr. 10 ukazuje trojrozměrnou závislost průtoku propenu na rozdílu mezi vstupní a výstupní teplotou suspenze ($dT_{in-flow}$) a intenzitou chlazení (dT_{in-ch}). Intenzita chlazení (dT_{in-ch}) byla definována jako rozdíl mezi teplotou chladicí vody a teplotou suspenze katalyzátoru v kapalném propenu vstupujícího do průtokoměru. Pro měření vstupní teploty suspenze a teploty chladicí vody byly použity termočlánky typu E o tloušťce 1 mm. Výstupní teplota suspenze byla měřena také termočlánkem typu E, ale pouze o tloušťce 0,5 mm, který byl připájený na vnější povrch 1/8 palcové měděné kapiláry. Tento velmi tenký termočlánek v kombinaci s tenkou stěnou kapiláry umožňoval měřit rychlou odezvu na změny teploty procházející suspenze, a tím zjišťovat její hmotnostní průtok.

Všechny experimenty na Stopped-Flow zařízení byly prováděny v kapalném propenu.



Obr. 10: 3D závislost průtoku propenu na rozdílu mezi vstupní a výstupní teplotou suspenze ($dT_{in-flow}$) a intenzitou chlazení (dT_{in-ch}).

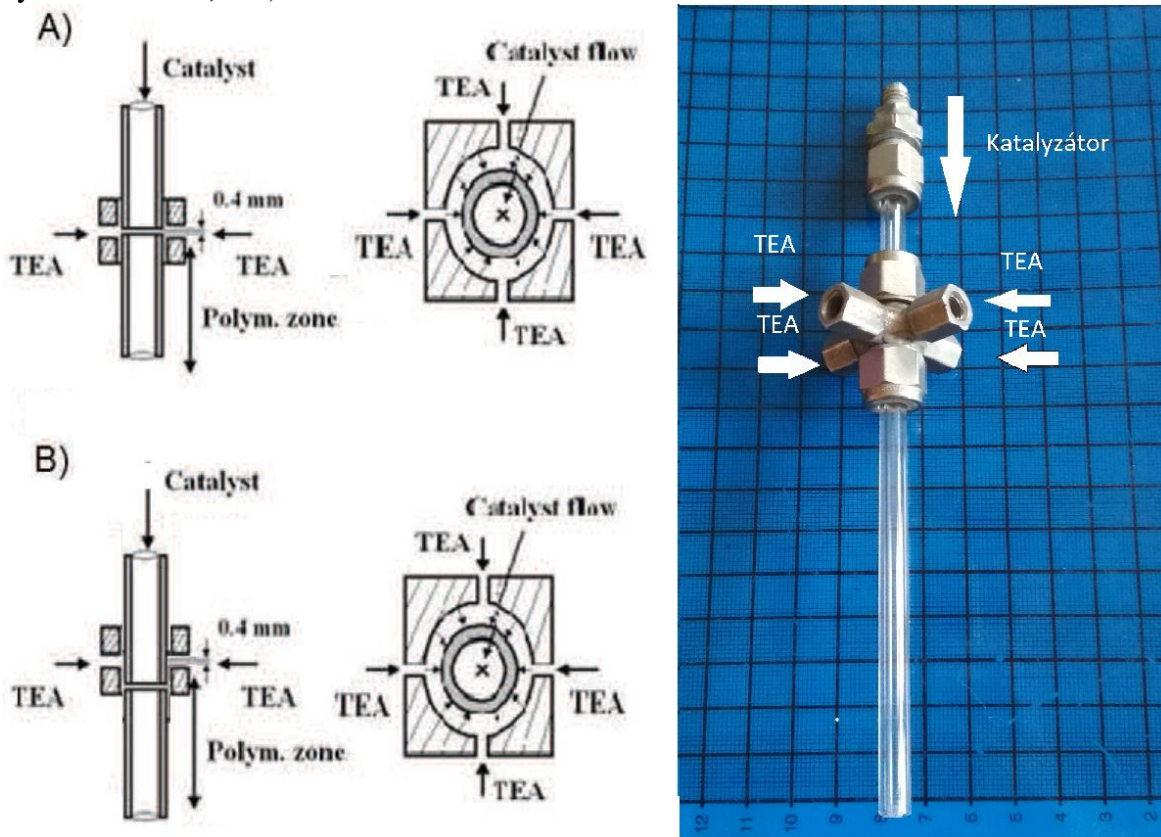
3.2.1 Skleněný kapilární polymerační reaktor

Samotná polymerace probíhala ve skleněném kapilárním polymeračním reaktoru (viz Obr. 11 vpravo) umístěném ve 100 litrové tlakové nádobě. Polymerační reaktor se skládal ze skleněné kapiláry, která byla připojena ke kovové spojce. Sklo se pro tyto účely jeví jako vhodný materiál, protože například při použití kovových kapilár (z nerezové oceli nebo mědi) dochází k ucpávání katalytických částí na stěnách kapilár, což vede k jejich ucpávání (60).

Ve spojce byl k proudu suspenze katalyzátoru v kapalném propenu ze 4 směrů dávkován roztok TEA, čímž docházelo k aktivaci katalyzátoru (viz Obr. 11 A). Již dříve bylo zjištěno, že při jiném uspořádání, ve kterém se roztok TEA dávkuje jehlou z nerezové oceli doprostřed polymerační kapiláry, nedochází k efektivnímu promíchání (60). Roztok TEA v n-hexanu byl před vstupem do 100 litrové nádoby naředován průtokem zkapalněného propenu 500 – 2 700 ml/h. Toto naředění zrychluje tok roztoku TEA a tím jednak zabraňuje ucpání přívodů TEA a rovněž napomáhá rychlejší a dokonalejší aktivaci prekursoru katalyzátoru kokatalyzátorem pravděpodobně vznikem lokálních turbulencí v oblasti míchací zóny.

Při pokusech se změněným uspořádáním (viz Obr. 11 B), kdy roztok TEA byl přistříkován na vnější stranu přívodní kapiláry suspenze katalyzátoru v kapalném propenu, ze které následně rovnoměrně proudil (bez vytváření lokálních turbulencí) do toku suspenze katalyzátoru v kapalném propenu, byla pozorována velmi nízká aktivita, zřejmě z důvodu laminárního proudění roztoku TEA po stěnách kapilárního reaktoru bez promísení s proudem katalytické suspenze.

Vnitřní průměr skleněné polymerační kapiláry byl 2,5 mm. Polymerační čas byl regulován délkou kapiláry. Ta se pohybovala od 2 cm (pro polymerační čas 0,04 s) do 25 cm (polymerační čas 0,64 s).



Obr. 11: Vlevo schématické nákresy systémů dávkování roztoku TEA, vpravo skleněný kapilární reaktor.

3.2.2 Postup čištění aparatury

Před začátkem Stopped-Flow polymerace byla 6 litrová nádoba pročištěna 3x natlakováním dusíku na 0,5 MPa a následným odplyněním na tlak mírně vyšší než atmosférický. Poté bylo přidáno 30 μ l povrchově aktivní látky (Atmer 163) a za vysokých otáček míchadla napuštěno 1 000 g iso-hexanu, který byl po 5 minutách intenzivního míchání vypuštěn ventilem ve dně nádoby. Následovalo vyhřátí tlakové nádoby na 95 °C a profukování dusíkem po dobu 30 min. Po ochlazení na 50 °C byl z nádoby vyfouknut dusík a tlaková nádoba byla 3x natlakováním propenem na 0,5 MPa profouknuta tak, aby se z tlakové nádoby odstranil veškerý dusík, který by mohl v polymerační kapiláře vytvářet bubliny vedoucí k lokálnímu snížení průtoku suspenze katalyzátoru a tím k zapolymerování. Tím byla tlaková nádoba připravena na dávkování komponent. Tato procedura byla nutná před každým pokusem. Odstranily se jí případné nečistoty a zbytkový katalyzátor ulpěný na stěnách z předchozího pokusu. Bylo prokázáno (60), že při skladování suspenze katalyzátoru společně s propenem v tlakové nádobě dochází ke difundaci nečistot do tlakové nádoby, což má za následek deaktivaci katalyzátoru, čímž se snižuje jeho aktivita (např. po 15,5 hod je aktivita snížena o 25 %). Z tohoto důvodu musel být katalyzátor dávkován vždy až těsně před začátkem pokusu.

3.2.3 Plnění zásobníků aparatury Stopped-Flow

Do 6 litrové tlakové nádoby bylo nejprve přidáno 2 000 g propenu z 40 litrové vyhřívané tlakové nádoby umístěné na vahách. Následně bylo přidáno 30 μ l povrchově aktivní látky (Atmer 163), která byla spláchnutá cca 100 g propenu, a potřebné množství katalytické suspenze v heptanu nebo minerálním oleji.

V původním postupu byl používán katalyzátor v heptanu. Problém u této katalytické suspenze bylo ale postupné odpařování heptanu, které vedlo k zakoncentrování katalyzátoru. Z tohoto důvodu byl heptan nahrazen minerálním olejem. Nevýhoda MO ale je, že může tvořit difuzní bariéru, která by následně zpomalovala pronikání kokatalyzátoru (TEA) ke katalyzátoru suspendovanému v propenu. Pro účely této práce, ve které jsou zkoumány polymerace s délkou trvání v řádu desetin sekund by to byl velký problém. Bylo ovšem prokázáno, že pokusy prováděné s minerálním olejem nevedou k nižším výtěžkům, tudíž minerální olej žádnou difuzní bariéru netvoří, a nemá tedy vliv na aktivitu katalyzátoru.

Katalyzátor byl odebírán PE stříkačkou s kovovou jehlou, nebo u menších objemů mikropipetou Microman (Gilson, Francie). Suspenze katalyzátoru byla splachována do tlakové nádoby 400 g propenu. Po nadávkování všech komponent bylo tedy dohromady v 6 litrové tlakové nádobě 2 500 g z velké části zkapalněného propenu. Pro zamezení pronikání katalyzátoru do ložisek magnetické spojky bylo víko 6 litrové tlakové nádoby chlazeno studenou vodou. To způsobovalo kondenzaci propenu a jeho stékání z víka dolů, čímž bylo zabráněno pronikání katalyzátoru do ložisek míchadla a navíc byly případné usazeniny katalyzátoru na stěnách permanentně splachovány kapalným propenem.

3.2.4 Polymerační procedura Stopped-Flow

Před začátkem celého experimentu byla 6 litrová tlaková nádoba se suspenzí katalyzátoru v kapalném propenu vyhřátá na 50 °C. Za této teploty byl tlak v nádobě cca 1,9 MPa. Do 100 litrové tlakové nádoby byla umístěna 10 litrová skleněná nádoba s 3 litry 2-propanolu. Tato nádoba byla umístěna v plastovém kbelíku z důvodu zachycení přetečeného množství terminační směsi. Poté byla 100 litrová tlaková nádoba uzavřena tak, aby polymerační kapilára byla nejméně 30 mm ponořená do terminačního roztoku. Dále byl do tlakové nádoby napuštěn dusík na tlak blízký tlaku v 6 litrové tlakové nádobě.

Tlaková difference mezi 6 litrovou a 100 litrovou tlakovou nádobou určovala rychlost průtoku suspenze katalyzátoru v kapalném propenu během polymerace. Protože byla 6 litrová nádoba umístěna zhruba o 2,5 m výše než 100 litrová nádoba, tlakový gradient mezi těmito dvěma nádobami také zahrnoval hydrostatický tlak kapalného propenu. Z tohoto důvodu byl tlak ve spodní 100 litrové nádobě o cca 0,004 MPa vyšší, než tlak v 6 litrové nádobě. Tato tlaková difference odpovídá průtoku 3000 g/h, který byl použit pro většinu experimentů v této práci. Tlaková difference mezi 6 litrovou a 100 litrovou tlakovou nádobou byla udržována během polymerace s vysokou přesností (\pm 0,001 MPa) pomocí PID regulátoru, který automaticky otevíral či zavíral pneumatický jehlový ventil, který reguloval rychlost odplynování 100 litrové tlakové nádoby. To zaručovalo stabilní průtok během celé polymerace. Teplota v 6 litrové tlakové nádobě byla udržována na 50 °C přesným ovládáním intenzity ohřevu.

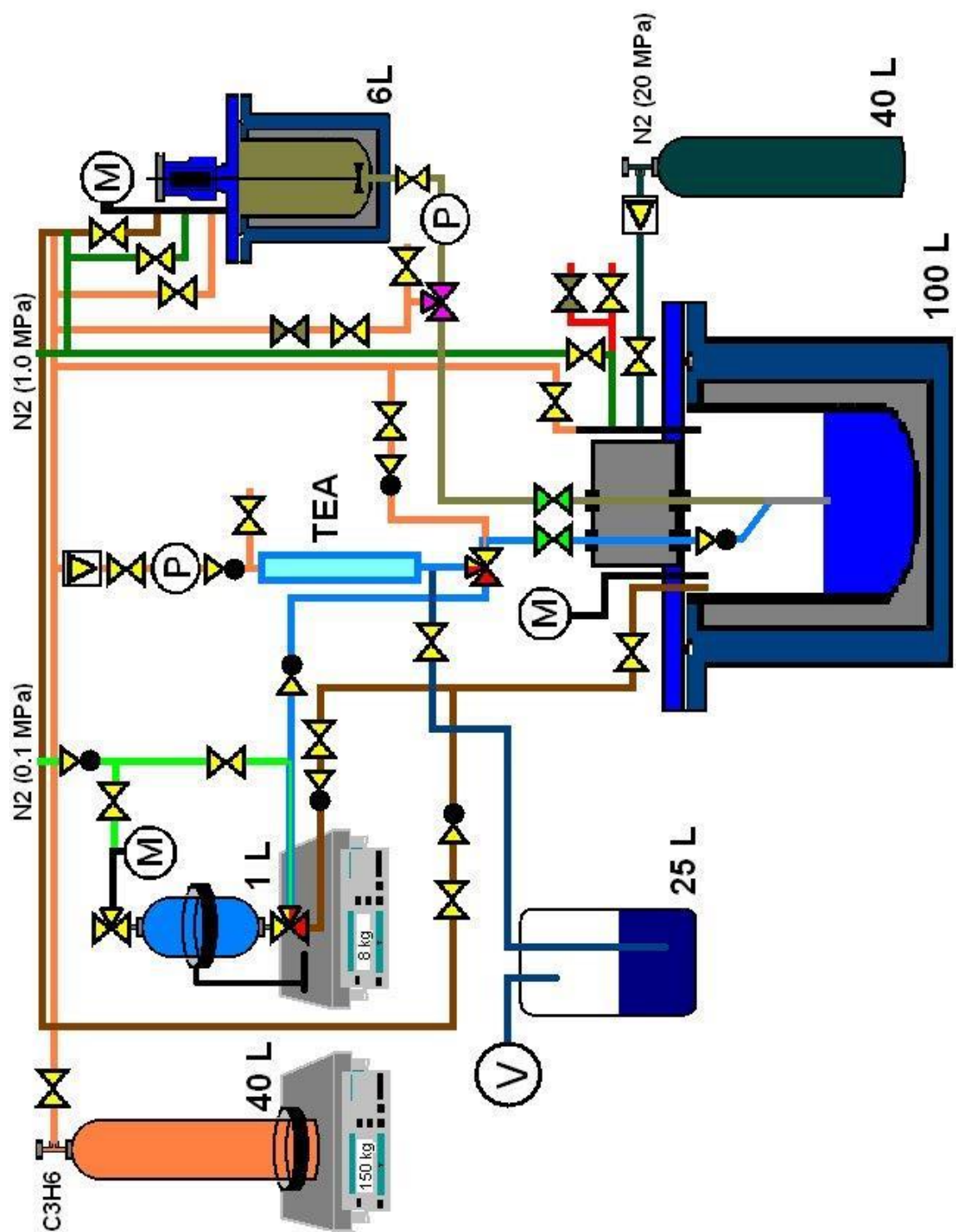
Poté, co byla ustanovena definovaná tlaková difference mezi 6 litrovou a 100 litrovou tlakovou nádobou, byla kapilára pro přívod katalyzátoru propláchnuta kapalným propenem,

pneumatický ventil umístěný nad 100 litrovou tlakovou nádobou byl otevřen a následně pneumatický ventil pod 6 litrovou tlakovou nádobou byl také otevřen a suspenze katalyzátoru protékala přes temperační jednotku (40 °C) do kapilárního reaktoru Stopped-Flow umístěného v nemíchané 100 litrové nádobě. Když byl průtok katalyzátoru stabilizován, elektronicky řízený trojcestný ventil umístěný na konci 12 m trubkového zásobníku naplněného roztokem TEA byl otevřen. Dále definovaný proud kapalného propenu řízený kapalinovým hmotnostním dávkovačem začal vytlačovat roztok TEA z trubkového zásobníku pístovým tokem do přídatného toku propenu a následně do směšovací zóny, kde docházelo k mísení proudu suspenze katalyzátoru s roztokem TEA. To bylo považováno za začátek polymerace.

Polymerace probíhala ve skleněné kapiláře. Doba polymerace byla definovaná délkou kapiláry a rychlostí průtoku polymeračního roztoku. Konec skleněné kapiláry byl ponořen pod hladinu terminačního činidla 2-propanolu. Jelikož má 2-propanol vyšší hustotu než kapalný propen, jsou polymerující částice vlivem vynášení na hladinu 2-propanolu terminovány v důsledku průchodu dostatečnou vrstvou terminačního činidla.

Aby se předešlo tvorbě úsad a případnému zapolymerování rozvodu suspenze katalyzátoru, byl pro ukončení celého procesu polymerace pomocí Stopped-Flow aparatury použit speciální postup: Nejdříve byl otevřen pneumatický ventil pro výplach přívodní kapiláry suspenze katalyzátoru v kapalném propenu. Tato cesta začala být proplachována kapalným propenem a o 0,1 s později byl uzavřen ventil pod 6 litrovou tlakovou nádobou. To zabránilo možnému přeplnění 6 litrové nádoby propenem. Tento postup odstranil veškerý zbytkový katalyzátor z kapiláry pro přívod suspenze katalyzátoru v kapalném propenu. Následně elektronicky ovládaný trojcestný kulový ventil uzavřel tok TEA a zbytky TEA byly odstraněny z přívodní kapiláry vyplachováním kapalným propenem. (60)

Po vypláchnutí kapilár pro přívod katalyzátoru a TEA bylo možné snižovat tlak uvnitř 100 litrové nádoby. Tlak byl snižován postupně po dobu 3 – 4 hodin, aby se snížila intenzita varu kapalného propenu na povrchu 2-propanolu. Po dosažení atmosférického tlaku bylo možné 100 litrovou tlakovou nádobu otevřít a vyjmout nádobu s terminačním činidlem. K terminačnímu roztoku bylo přidáno 70 ml HCl, což způsobilo změnu polarity roztoku a rozpuštění oxidovaných zbytků TEA. Získaný polymer byl izolován z terminačního roztoku filtrací přes síto z nerezavějící oceli s velikostí ok 18 µm. Pro odstranění HCl byl výtěžek na sítu propláchnut cca 100 ml 2-propanolu a pro odstranění minerálního oleje 100 ml acetonu. Připravený polymer byl vysušen na vzduchu, zvážen a skladován při teplotě -18 °C.



Obr. 12: Schéma vysokotlaké Stopped-Flow polymerační aparatury pro homopolymeraci v zkapalněném propenu.

3.3 Aparatura pro vsádkovou polymeraci

Vsádkové polymerace propenu v plynné fázi byly provedeny ve 2 litrovém reaktoru a v roztoku zkapalněného propenu (bloková polymerace) byly provedeny ve 4 litrovém reaktoru. Oba tyto reaktory byly z nerezové oceli a opatřené spirálovitým míchadlem poháněným motorem přes magnetickou spojku (viz Obr. 13). Reaktor byl připojen k termostatickému okruhu umožňujícímu regulaci teploty, která byla řízena externím PID regulátorem. Množství nadávkovaného propenu před polymerací a během polymerace bylo odečteno ze změny hmotnosti vyhřívané tlakové nádoby s propenem umístěné na vahách Mettler Toledo (USA). Dávkování propenu a vodíku do reaktoru bylo řízeno průtokoměry Bronkhorst (Nizozemsko). Tlak v reaktoru byl měřen pomocí digitálního manometru od firmy PMA GmbH (Německo), teplota v dolní (T_r) a v horní (T_{r2}) části reaktoru byla měřena termočlánky typu E firmy Omega (USA). Regulaci průtoků polymeračních komponent a získávání dat zajišťoval průmyslový počítač AMiT (Česká republika) řízený operačním softwarem firmy ControlSoft s.r.o. (Česká republika).

S oběma katalyzátory byly provedeny polymerace v bloku kapalného propenu s dobou trvání 120 min od dosažení 98 % polymerační teploty, dále krátké pokusy, které byly ukončeny po cca 5 min, a nakonec polymerace v plynné fázi, trvající 60 min od dosažení 98 % polymerační teploty.

U všech typů polymerací byl v reaktoru nejprve přítomen kapalný propen při teplotě 40 °C, aby tyto pokusy vycházely ze stejných podmínek jako pokusy prováděné na Stopped-Flow aparatuře, takže polymer vznikající na začátku polymerace u všech pokusů vzniká v rozroku kapalného propenu. U blokové polymerace je na začátku do reaktoru napuštěn nadbytek kapalného propenu, tudíž je kapalná fáze přítomna po celou dobu pokusu a polymerační tlak je definován tenzí par propenu a parciálním tlakem přítomných inertů. U plynofázních pokusů dochází k vypaření veškerého propenu po cca 5 min vlivem teplotního nárůstu na polymerační teplotu (70 °C) během nájezdu polymerace. Celkový tlak v reaktoru je tedy v případě plynofázní polymerace nastaven na hodnotu, při které již propen není kapalný (2,8 MPa). Krátké 5 min pokusy byly ukončeny několik sekund po tomto vypaření propenu.

3.3.1 Postup čištění vsádkových reaktorů

Před polymerací byl reaktor 30 min profukován proudem dusíku při 98 °C. Dále byla provedena tlaková zkouška natlakováním reaktoru propenem na 3,0 MPa po dobu 15 min. Poté byl reaktor odtlakován a čištěn průtokem dusíku dalších 15 min. Tím byl reaktor vyčištěn a po ochlazení na 40 °C připraven pro dávkování komponent.

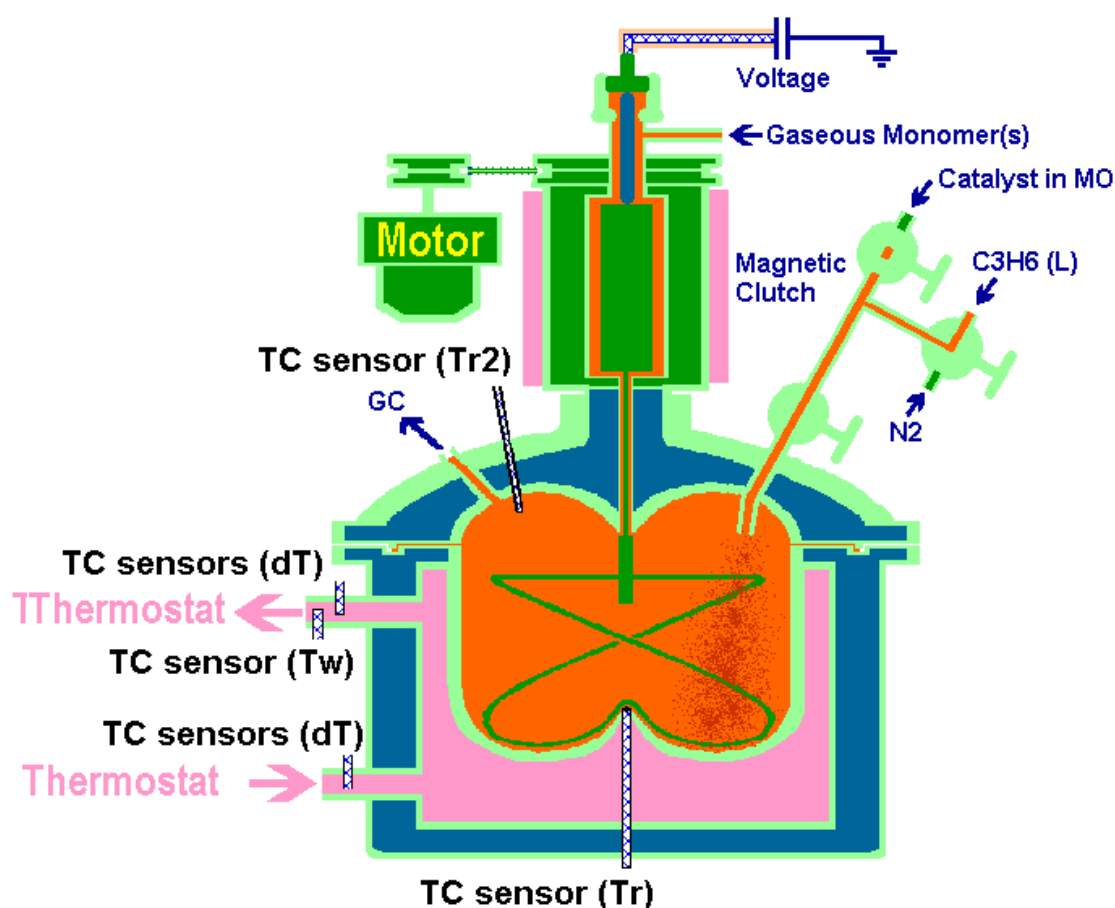
3.3.2 Dávkování komponent a způsob polymerace ve vsádkových reaktorech

Definované množství kokatalyzátoru TEA a externího donoru CHMDMS (cyklohexylmetyldimetoxysilan) bylo do reaktoru nadávkováno mikropipetou Microman, reaktor byl uzavřen, napuštěn propenem na tlak 0,8 MPa a bylo do něj přidáno definované množství vodíku, které bylo zvoleno tak, aby vznikl polymer o přibližně stejném indexu toku taveniny (a tedy i molekulové hmotnosti). Poté bylo přidáno zbývající množství propenu a nadávkováno příslušné množství suspenze katalyzátoru v minerálním oleji do dávkovacího zařízení. Suspenze katalyzátoru v minerálním oleji byla spláchnuta do reaktoru 45 g kapalného propenu. Po nadávkování katalyzátoru byla teplota během polymeračního nájezdu zvýšena na polymerační teplotu (70 °C). Okamžik nadávkování katalyzátoru byl považován

za začátek polymerace. Během polymerací byla udržována konstantní teplota a tlak byl v případě plynofázního pokusu řízen průtokem propenu na hodnotě 2,8 MPa. Plynofázní polymerace byla ukončena odtlakováním reaktoru po 60 min od dosažení 98 % polymerační teploty, bloková po 120 min od dosažení 98 % polymerační teploty. Krátké 5 min polymerace byly ukončeny dávkou 1 ml metanolu do reaktoru a následným odplyněním. Výsledný polymer byl vysušen ve vakuové sušárně při teplotě 70 °C po dobu 60 min. Podmínky vsádkových polymerací jsou shrnuty v Tab. 1

Tab. 1: Podmínky pro vsádkové polymerace: Teplota dávkování katalyzátoru 40 °C, polymerační teplota 70 °C (polymerační čas je uveden od nástřiku katalyzátoru).

Katalyzátor	Polymerace	Polymerační tlak [MPa (rel)]	Navážka [mg-kat]	Al/CHMDMS/Ti [mol/mol/mol]	H ₂ [mmol]	Čas [min]
A	Plynofázní	1,7 – 2,8	10	120/10/1	6,5	5
A	Plynofázní	1,7 – 2,8	10	120/10/1	6,5	65
A	Bloková	1,7 – 3,2	10	300/10/1	48	125
B	Plynofázní	1,7 – 2,8	3,3	120/10/1	35	5
B	Plynofázní	1,7 – 2,8	3,3	120/10/1	35	65
B	Bloková	1,7 – 3,2	3,3	300/10/1	110	125



Obr. 13: Schématický náčrt reaktoru pro vsádkovou polymeraci.

3.3.3 Metoda matematického výpočtu kinetického profilu polymerace

Pro výpočet kinetického profilu plynofázní polymerace se využívá aktuálních hodnot spotřeby propenu, pro výpočty kinetického profilu polymerace v kapalném propenu se

využívá tepelného efektu polymerace. V obou případech bylo stanovení kinetického profilu polymerace provedeno pomocí výpočetní metody, která optimalizuje osm parametrů matematické rovnice definované Cejpkem (Polymer Institute Brno, 2003):

$$A(t)8p = A_1 e^{(-kd_1 t)} + \left\{ 1 - e^{\left[-\left(\frac{t}{ka_2} \right)^{pow} \right]} \right\} \cdot \{ A_2 e^{-(kd_2 \cdot t)} + A_3 \cdot e^{-(kd_3 \cdot t)} \} \quad (14)$$

kde $A(t)8p$ je okamžitá rychlost polymerace, A_1 , A_2 , A_3 , Ka_2 , pow , kd_1 , kd_2 a kd_3 jsou empirické parametry, které jsou optimalizovány během výpočetního procesu.

Tato výpočetní metoda využívá automatizovanou optimalizační proceduru programu „VYH9P01.PAS“ vyvinutým týmem autorů Cejpek, Peroutka a Jelen (Polymer Institute Brno) založeném na použité metodě simplexové optimalizace. V případě plynofázních pokusů výpočtový postup numericky optimalizoval hodnoty všech osmi parametrů současně podle spotřeby propenu empiricky korigovaného na aktuální fázový stav v reaktoru. Pro pokusy v kapalném propenu byla optimalizace provedena podle časového profilu rozdílu teplot temperační lázně reaktoru a teploty kapalného propenu uvnitř reaktoru.

3.4 Analytické metody

3.4.1 Stanovení hmotnostního indexu toku taveniny (ITT)

Hmotnostní index toku taveniny (ITT) polypropenu byl měřen pomocí standardní normy ISO 1133-1 při 230 °C a zatížení 21,6 N na přístroji Dynisco LMI 5000. Při této metodě bylo 20 g polypropenového prášku stabilizováno 0,1 g stearátu vápenatého a 0,03 g butylhydroxytoluenu rozpuštěných v acetonu. Tato směs byla sušena ve vakuové sušárně při 70 °C po dobu 60 min. Následně bylo pro jedno měření v plastometru použito 5 g takto stabilizovaného vzorku. Hmotnostní ITT se stanoví z hmotnosti taveniny protlačené kapilárou o definovaném průměru ($2,095 \pm 0,005$ mm), při předepsané teplotě (pro polypropen 230 °C) a zatížení (21,6 N). Jednotka ITT je g/10 min. Před měřením byl vzorek udržován 5 min při 230 °C. Poté byl vzorek zatížen definovaným závažím (2,16 g).

3.4.2 Stanovení sypné hmotnosti (SH)

Podstatou zkoušky je stanovení hustoty polymerního prášku, tj. hmotnosti objemové jednotky prášku, který je volně sypatelný z nálevky normovaného tvaru. Tvar a rozměry nálevky, odměrného válce a podmínky provedení jsou určeny normou ISO 60. Nálevka byla vertikálně umístěna tak, aby její ústí bylo 20 – 30 mm nad odměrným válcem umístěným ve stejné ose. Dobře promíchaný práškový materiál (110 – 120 ml) byl nasypán do uzavřené násypky. Násypka byla rychle otevřena a prášek se nechal vtéci do odměrného válce o objemu 100 ml. Nadbytek materiálu v odměrném válci byl odstraněn a obsah odměrného válce zvážen. Sypná hmotnost byla vypočtena podle vzorce:

$$\text{sypná hmotnost} = \frac{m_1 - m}{V} \cdot 1000 \quad (15)$$

kde m_l je hmotnost plného odměrného válce, m hmotnost prázdného odměrného válce, V je objem odměrného válce. Sypná hmotnost prášku byla vypočtena z průměru tří měření v jednotkách g/dm³.

3.4.3 Stanovení XS polypropenu pomocí FIPA

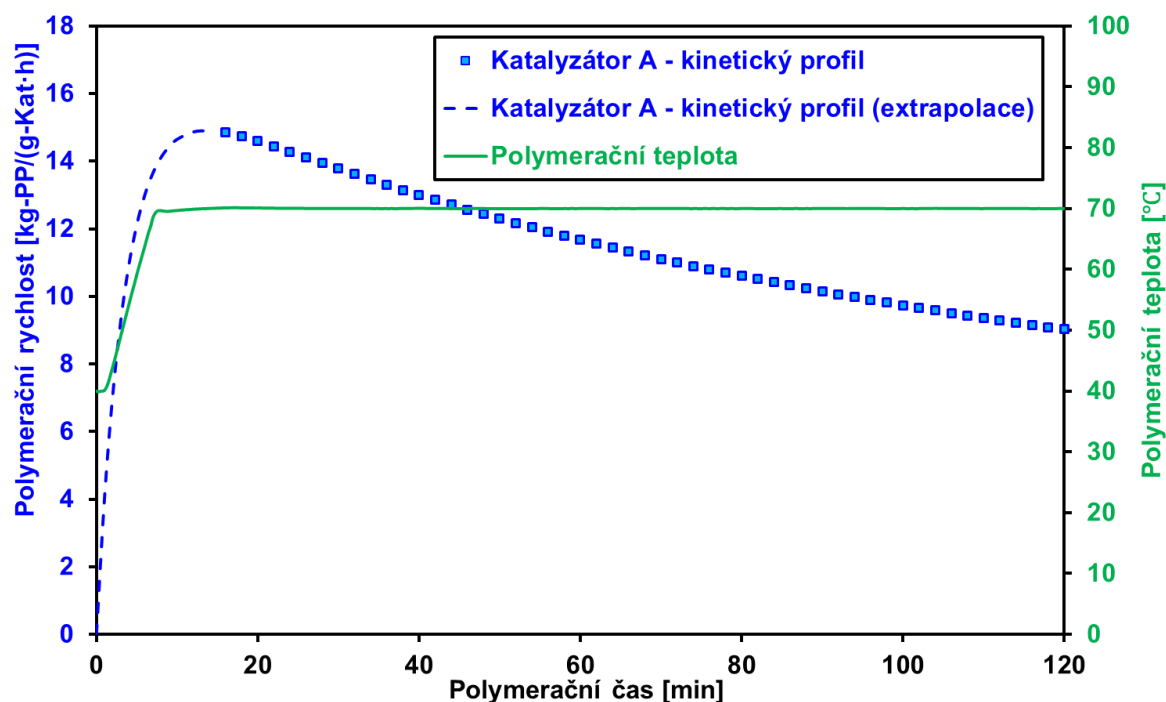
Zkouška je alternativou k normované metodě ISO 16152. Podstatou stanovení hmotnostního podílu polypropenu rozpustného ve studeném xylenu (XS – Xylene Solubles) je stanovení frakce polypropenu, která zůstává rozpuštěna po ochlazení roztoku PP v xylenu na teplotu 25 °C. Množství frakce se nestanovuje gravimetricky, ale z plochy signálu nízkoteplotní gelové permeační chromatografie na základě kalibračních standardů pomocí přístroje FIPA Viscotek TPA (Malvern Panalytical, Velká Británie). Do 40 ml vialky se naváží cca 500 mg propenu, přidá se 25 ml xylenu a magnetické míchadlo. Roztok byl za stálého míchání 1 hod zahříván při teplotě 135 °C a poté byl zchlazen na 25 °C. Následně byl roztok přefiltrován přes 0,2 µl filtr a pomocí metody FIPA (Flow Injection Polymer Analysis) analyzován. Byla použita dělicí kolona H-100-3078, jako mobilní fáze byl použit tetrahydrofuran a pro analýzu jednotlivých frakcí byly použity LALS (Low Angle Light Scattering) a RALS (Right Angle Light Scattering) detektory rozptylu světla. Výsledky byly vypočteny pomocí programu SW OmniSEC.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

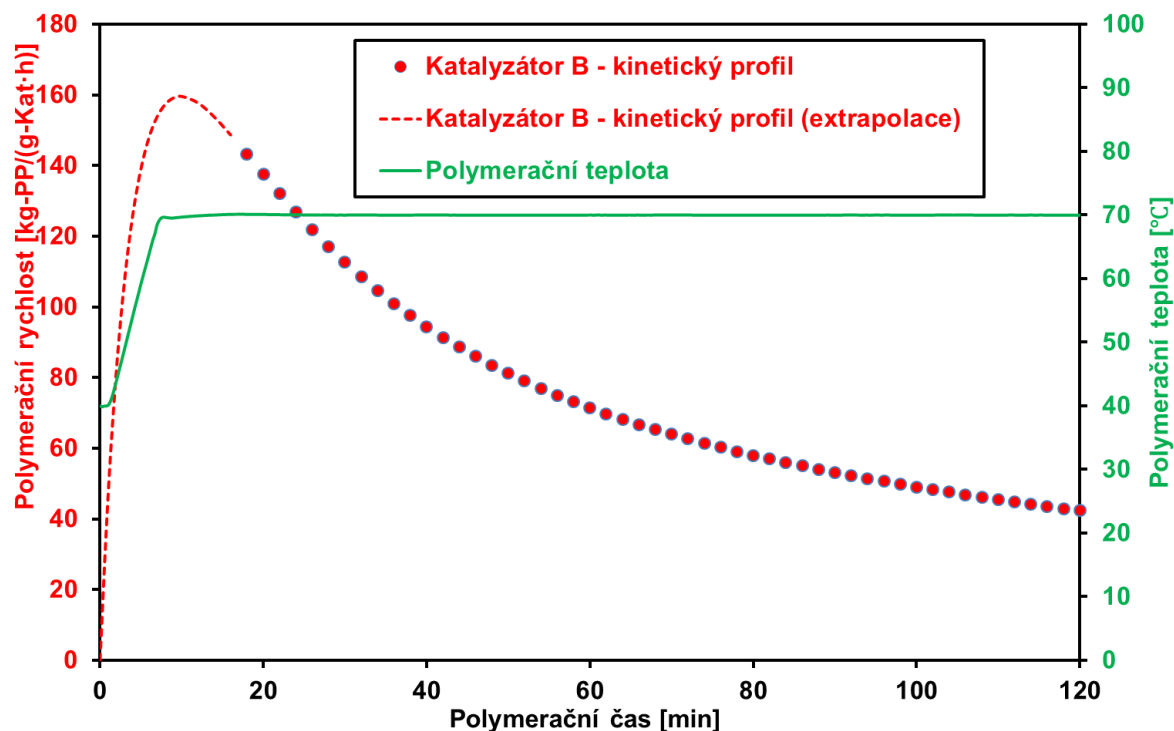
4.1 Stanovení kinetických profilů polymerace v bloku kapalného propenu

Pro získání představy o kinetickém profilu katalyzátorů A (katalyzátor 4. generace s ftalátovým interním donorem) a B (katalyzátor 5. generace s neftalátovým diesterovým interním donorem) při polymeraci propenu byly nejprve provedeny polymerace v bloku kapalného propenu vsádkovou metodou ve 4 litrovém reaktoru s dobou trvání 120 min.

Stanovené kinetické křivky obou katalyzátorů při polymeraci v bloku kapalného propenu zobrazují Obr. 14 a Obr. 15. Obecně vzato lze prohlásit, že kinetické profily obou katalyzátorů jsou typické kinetické profily Zieglerových-Nattových katalyzátorů při polymeraci propenu, tak jak bylo popsáno v kapitole 2.3. Lze pozorovat strmý nárůst polymerační kinetiky v několika prvních minutách již během nárůstu teploty, následovaný pozvolným poklesem. Nárůst polymerační rychlosti patrně souvisí s nárůstem teploty a tlaku během náběhu polymerace. Následný pokles souvisí přímo s vlastnostmi katalyzátoru, například může být způsobený tím, že tyto katalyzátory obsahují pouze centra I, II a III skupiny z Obr. 3, které mají sice vysokou rychlost propagace, ale zároveň také vysokou konstantu deaktivace (23). Avšak, jak můžeme na těchto obrázcích vidět, kinetické profily obou katalyzátorů jsou značně rozdílné.



Obr. 14: Kinetická křivka katalyzátoru A při polymeraci v bloku kapalného propenu; 40 – 70 °C; 1,7 – 3,2 MPa; 120 min.



Obr. 15: Kinetická křivka katalyzátoru B při polymeraci v bloku kapalného propenu; 40 – 70 °C; 1,7 – 3,2 MPa; 120 min.

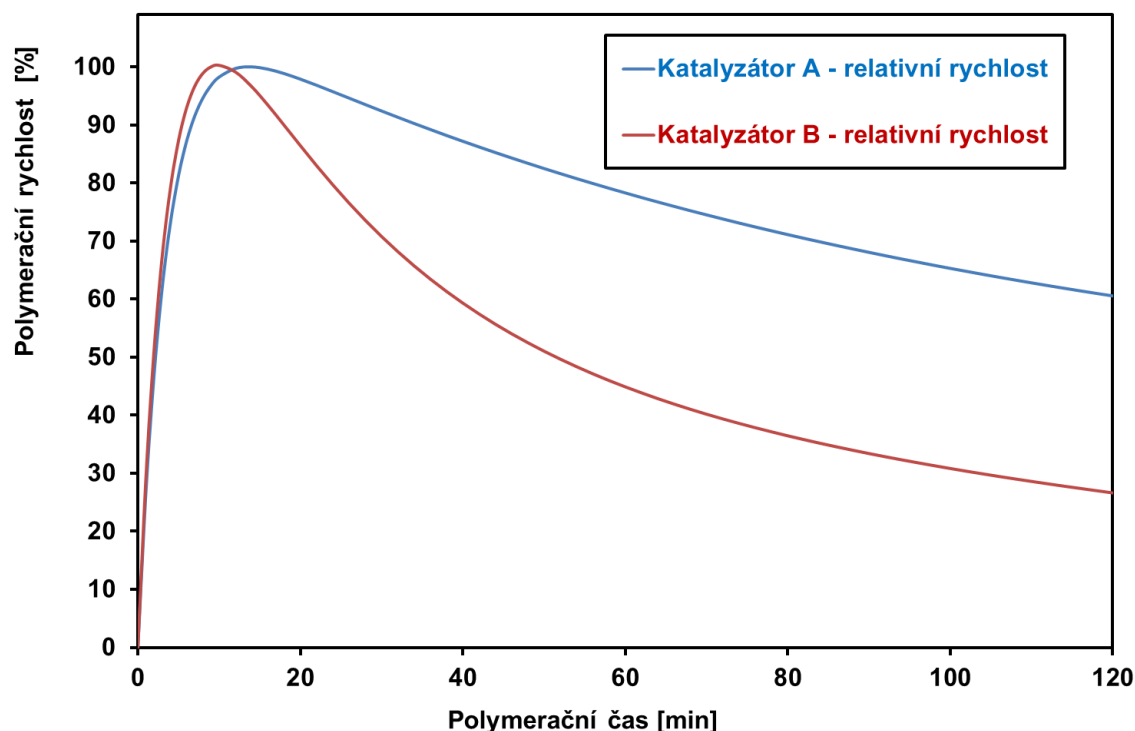
Hodnoty polymeračních aktivit spočtených v Tab. 2 jsou v souladu s těmito kinetickými profily. Tab. 2 rovněž zobrazuje charakteristiky polymerů, které jsou v obou případech podobné.

Tab. 2: Charakterizace produktů při blokové polymeraci.

Katalyzátor	Výtěžek [g]	Aktivita [kg-PP/(g-Kat·h)]	ITT [g/10min]	SH [g/dm ³]	XS [hm. %]
A	243	12,1	7,2	455	2,2
B	559	84,7	4,5	376	2,1

Kinetické křivky obou katalyzátorů zprvu strmě rostou z důvodu nárůstu teploty a tlaku. Katalyzátor B má velmi vysokou polymerační rychlost na počátku polymerace, jejíž maximální hodnota je v čase 3,5 min po nadávkování katalyzátoru a činí 160 kg-PP/(g-Kat·h). U katalyzátoru A můžeme také vidět nárůst polymerační rychlosti v prvních 5 minutách, ale pouze na 15 kg-PP/(g-Kat·h). Vyšší polymerační rychlost u katalyzátoru B než u katalyzátoru A může být způsobena například vyšším počtem aktivních míst u neftalátového katalyzátoru, než u ftalátového (61). Poté však polymerační rychlost prudčeji klesá u katalyzátoru B, a to po 120 min polymerace na 27 % maxima polymerační rychlosti. V případě katalyzátoru A klesne polymerační rychlost po 120 min polymerace na 60 % maximální hodnoty. To značí, že sice katalyzátor B má vyšší počet aktivních míst, ale velká část těchto aktivních míst je nestabilních a dochází k jejich rychlé deaktivaci. Naopak katalyzátor A má sice menší celkový počet aktivních míst ale má vyšší poměr stabilních aktivních míst k celkovému počtu. Katalyzátory tak obsahují více druhů aktivních míst, které se deaktivují různými rychlostmi, a tak polymerační rychlost plynoucí z rovnice 7 se v čase mění. Z tohoto důvodu může polymerační rychlost katalyzátorů v čase klesat různou

rychlostí. Relativní rychlost polymerace vztaženou na maximální rychlost každého z katalyzátorů zobrazuje Obr. 16.



Obr. 16: Relativní polymerační rychlost při blokovém pokusu vztažená na maximální rychlost.

Na příkladu srovnání těchto dvou katalyzátorů při blokové polymeraci lze také demonstrovat potřebu a užitečnost polymerace metodou Stopped-Flow. Při 120 min vsádkové polymeraci sice velice dobře vidíme celkový kinetický profil polymerace propenu na Zieglerových-Nattových katalyzátorech, ale jeho počáteční část je nepřesná.

Prvotní nárůst je totiž skrytý za teplotním a tlakovým nárůstem, který je pro provádění polymerací v nasadových reaktorech nezbytný. Z takových polymerací tudíž nelze posuzovat kinetický profil polymerace v prvních desetínách sekundy až minutách. Čárkovaná část grafu Obr. 14 a Obr. 15 zobrazuje kinetický profil spočtený extrapolací k nule, který je však pravděpodobně realitě mírně vzdálen.

4.2 Polymerace pomocí metody Stopped-Flow

4.2.1 Vliv uspořádání mísicí zóny na výtěžek polymerace

K prozkoumání a stanovení kinetiky pro první desetiny sekundy nám poslouží metoda Stopped-Flow. Pro polymeraci pomocí metody Stopped-Flow je potřeba, aby se všechny složky reakce smíchaly téměř okamžitě. Geometrie míchací zóny tvořená zejména vzdáleností a uspořádáním skleněných kapilár byla do jisté míry studována, avšak technické uspořádání neumožňovalo snížit rozptyl této vzdálenosti u jednotlivých pokusů, neboť jejich konečná geometrie byla nastavována ručně.

Výchozím předpokladem námi používaného uspořádání bylo dostatečné promíchání do proudu suspenze katalyzátoru v kapalném propenu přiváděného roztoku TEA s tímto katalyzátorem. Avšak ve skutečnosti tento roztok aktivoval nejdříve jen katalyzátor nacházející se na kraji proudu a až po čase se postupně difuzí dostával více do středu proudu.

To patrně způsobilo, že produkt vlastně netvoří polymer, který je výsledkem stejné polymerační doby. Pouze katalyzátor, který byl v mísící zóně nejdále od středu, byl proudem TEA aktivován ihned a vytvořil částice s předpokládanou polymerační dobou. Čím více byl katalyzátor blíže středu, tím později byl aktivován a tím byly jím vytvořené částice polymerovány kratší dobu. Katalyzátor ve středu kapiláry byl tedy aktivován nejpozději nebo vůbec.

Toto tvrzení podporuje skutečnost, že některé pokusy měly při stejných podmínkách nižší výtěžky. Jediná změna, která byla mezi polymeracemi provedena, byla výměna skleněné polymerační kapiláry, a tudíž i nové nastavení mísící oblasti. Tyto na první pohled chybné pokusy nebyly zahrnuty do výsledných závislostí.

4.2.2 Vliv uspořádání přívodu roztoku TEA na výtěžek

V rámci této práce byly učiněny pokusy s upraveným uspořádáním, které zobrazuje Obr. 11 B. Při těchto pokusech nebyl roztok TEA přistříkáván horizontálně do proudu suspenze katalyzátoru v kapalném propenu, tak jako v původním uspořádání, ale vertikálně stékal do tohoto proudu. Výhodou tohoto uspořádání měla být skutečnost, že roztok TEA je přistříkáván rovnoměrně po celém obvodu proudu suspenze katalyzátoru v kapalném propenu na rozdíl od uspořádání se 4 otvory. Tato skutečnost však nijak nezlepšila promíchání dvou proudů, ale naopak velmi výrazně zhoršila, neboť vertikálně vtékající proud roztoku TEA zřejmě jen volně stékal po stěnách a prakticky vůbec neaktivoval katalyzátor, takže výtěžek těchto pokusů byl téměř nulový. Toto zjištění vysvětluje skutečnost, že některé pokusy při tvoření níže uvedené závislosti výtěžků různých katalyzátoru na polymeračním čase měly při stejných podmínkách výrazně nižší výtěžky.

4.2.3 Stanovení kinetických profilů v prvních desetínách sekundy

Při stanovení počátečních kinetických profilů metodou Stopped-Flow byla prováděna řada pokusů. Jediná změna, která byla mezi těmito polymeracemi provedena, byla výměna skleněné polymerační kapiláry, a tudíž i nové nastavení mísící oblasti. Z několika reprodukováných pokusů tak byly zvoleny za správné ty s nejvyšším výtěžkem a chybné pokusy s nevhodně nastavenou směsnou zónou nebyly zahrnuty do výsledných závislostí.

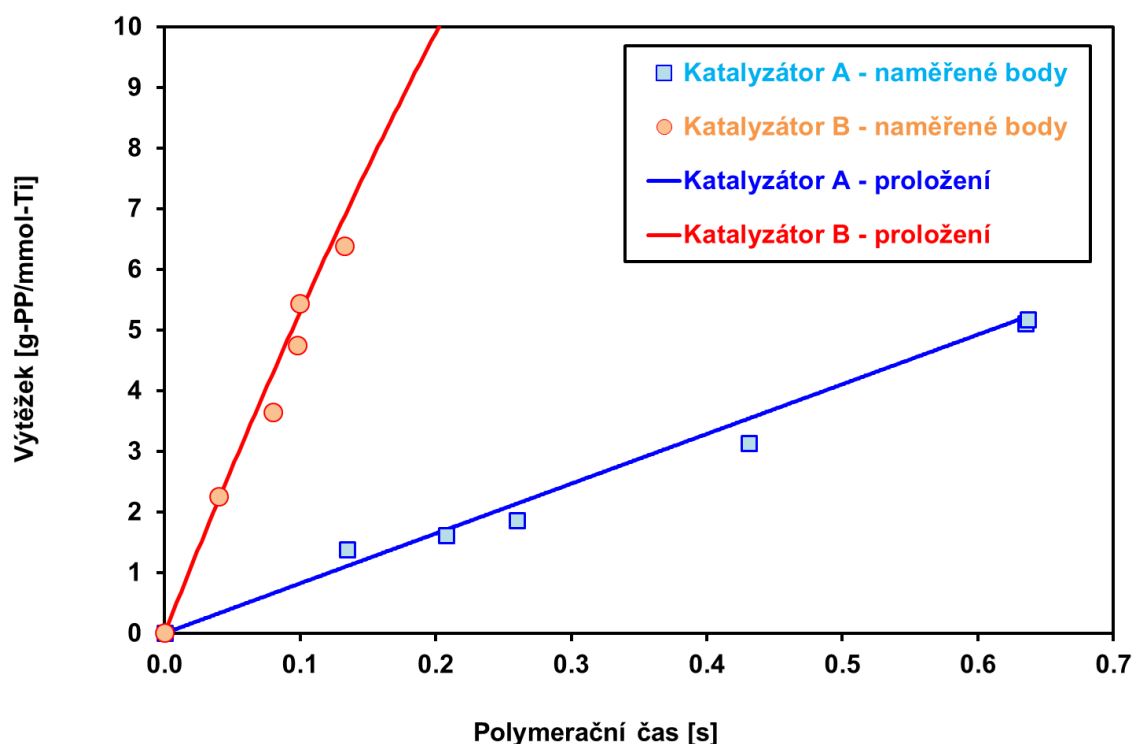
Takto tedy byly pomocí polymerace metodou Stopped-Flow provedeny série experimentů s dvěma katalyzátory. Experimenty byly provedeny pro různé časy, což bylo dosaženo změnami délky polymerační skleněné kapiláry. Polymerace probíhaly ve skleněném kapilárním reaktoru, který byl umístěn v 100 litrové kovové nádobě, v kapalném propenu při 40 °C a při tlaku zvýšeném dusíkem na 1,85 MPa. U katalyzátoru B byl zkoumán vliv poměru Al/Ti na výtěžek. Bylo zjištěno, že při odlišných poměrech výsledky tvoří totožnou závislost, tudíž tento poměr nemá na výtěžek vliv. Pro potvrzení tohoto tvrzení byl zpětně proveden jeden pokus s odlišným Al/Ti poměrem pro katalyzátor A. Naměřený bod taktéž tvoří závislost s ostatními body.

Podmínky a výsledky Stopped-Flow pokusů zobrazuje Tab. 3.

Tab. 3: Podmínky a výsledky pokusů Stopped-Flow. Průtok suspenze katalyzátoru v kapalném propenu 3000 g/h; teplota 40 °C; tlak 1,85 MPa; vnitřní průměr kapiláry 2,50 mm.

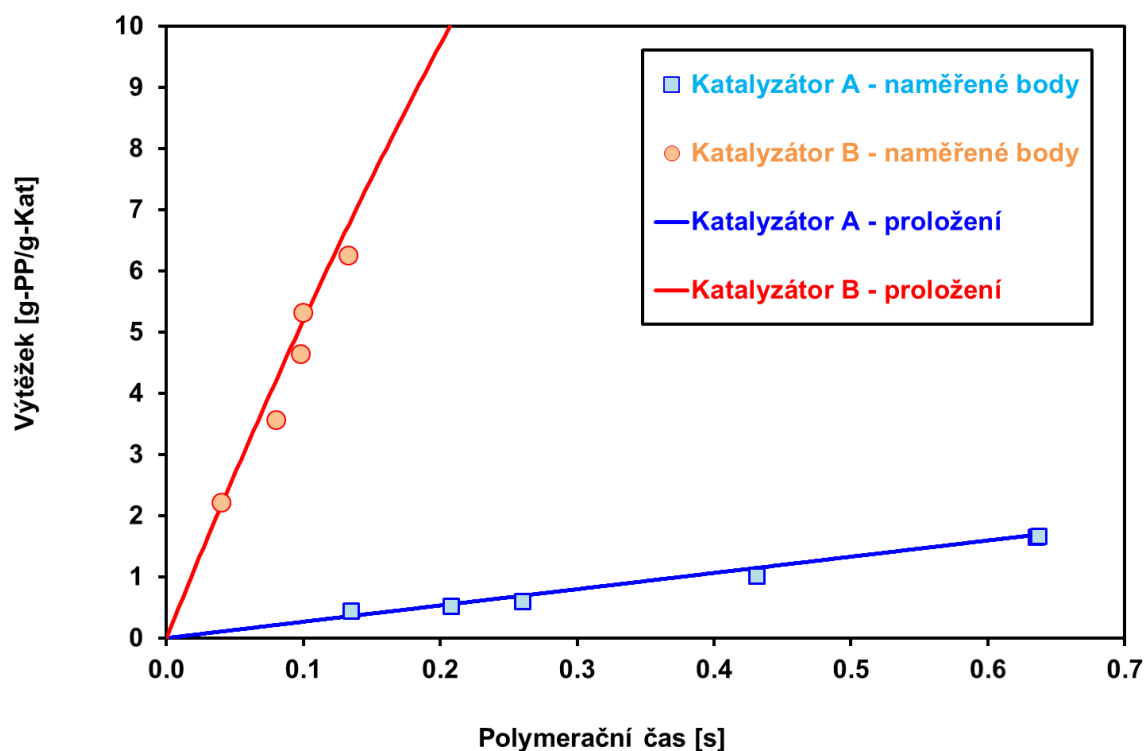
Katalyzátor	Délka kapiláry [cm]	Al/Ti [mol/mol]	Množství Ti [mmol]	Polymerační čas [s]	Množství produktu [mg]	Výtěžek [g-PP/mmol-Ti]
A	5	3500	0,0422	0,14	58,6	1,39
A	9	2500	0,0507	0,21	82,2	1,62
A	10	3500	0,0417	0,26	77,7	1,87
A	22	3500	0,0421	0,43	132,3	3,14
A	25	3500	0,0413	0,64	210,9	5,11
A	25	3500	0,0272	0,64	140,4	5,17
B	2	3500	0,0113	0,04	25,4	2,26
B	3	7000	0,0112	0,08	40,9	3,64
B	5	3500	0,0130	0,10	61,8	4,74
B	5	3500	0,0062	0,10	33,5	5,43
B	5	7000	0,0038	0,13	24,2	6,38

Závislosti výtěžků vztažených na mmol Ti v katalyzátoru na polymeračním čase zobrazuje Obr. 17. V těchto závislostech se potvrzuje vyšší polymerační rychlost katalyzátoru B stanovená pomocí blokových polymerací. Jak můžeme vidět, u neftalátového katalyzátoru B je směrnice pro prvotní desetiny sekund mnohem vyšší, než u ftalátového katalyzátoru A.



Obr. 17: Závislost výtěžku děleného mmol-Ti v katalyzátoru na polymeračním čase při 40 °C a 1,85 MPa.

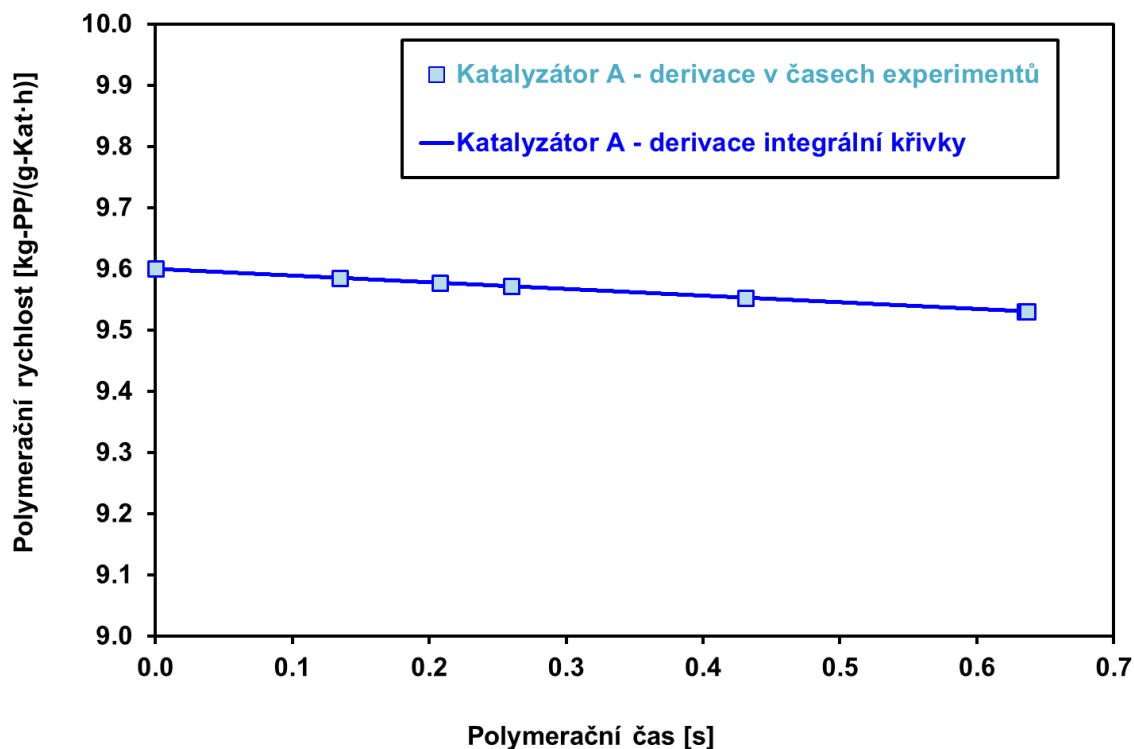
Aby byly tyto výsledky srovnatelné se vsádkovými polymeracemi, musíme provést přepočít a vztáhnout výtěžky polymerací na hmotnost katalyzátoru.



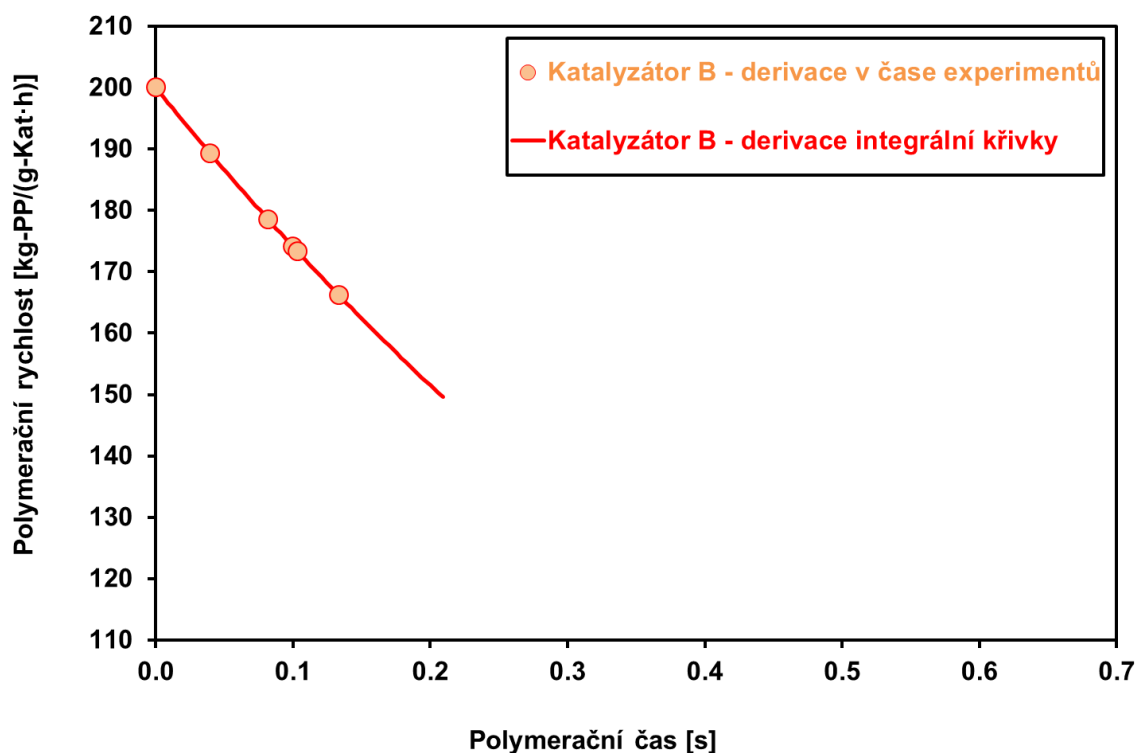
Obr. 18: Závislost výtěžku děleného g katalyzátoru na polymeračním čase při 40 °C a 1,85 MPa.

Úpravou jednotek se změnil úhel, který tyto křivky svírají, z důvodu vyššího obsahu Ti v katalyzátoru B.

Derivací těchto závislostí a následnou úpravou jednotek získáváme kinetické závislosti, které již lze porovnávat s naměřenými kinetickými profily při polymeracích ve vsádkových reaktorech.



Obr. 19: Závislost polymerační rychlosti na polymeračním čase pro katalyzátor A při 40 °C a 1,85 MPa.



Obr. 20: Závislost polymerační rychlosti na polymeračním čase pro katalyzátor B při 40 °C a 1,85 MPa.

Je třeba zmínit, že kinetické křivky u vsádkových polymerací a u Stopped-Flow metody byly získány odlišným způsobem. U vsádkových polymerací v bloku to bylo výpočtem

z rovnice 14 s využitím znalosti celkového výtěžku a rozdílů teplot v reaktoru a temperační lázni. U metody Stopped-Flow to bylo derivací závislosti, která vznikla proložením vynesných bodů experimentálních výtěžků v závislosti na čase.

Velký rozdíl mezi vsádkovými polymeracemi a polymeracemi pomocí metody Stopped-Flow byl ten, že u vsádkových polymerací byl přidáván externí donor. Při aktivaci katalyzátoru kokatalyzátorem dochází k postupné extrakci interního donoru, což může vzhledem k absenci externího donoru, který by jej mohl nahradit, snižovat aktivitu katalyzátoru při Stopped-Flow polymeraci. Avšak, jak známo (51) k účinným projevům extrakce vnitřního donoru dochází až v časech výrazně přesahujících polymerační doby použité při Stopped-Flow experimentech. Navíc v případě katalyzátoru B je extrakce vnitřního donoru omezena jeho strukturou a je ještě pomalejší, než u katalyzátoru A.

Na Obr. 19 můžeme vidět kinetický profil polymerace propenu s použitím katalyzátoru A pro prvních 0,9 s. Formování aktivního centra a nárůst polymerační rychlosti nastává opravdu téměř okamžitě v čase menším než 0,01 s (22), tudíž v současné době ani pomocí metody Stopped-Flow detailně nemůžeme pozorovat nárůst polymerační rychlosti. Vidíme již jen její pokles. Tento pokles je u katalyzátoru A velice pozvolný, stejně jako u vsádkového pokusu. Vidíme, že rychlost polymerace stanovená pomocí metody Stopped-Flow je v rozmezí 9 – 10 kg-PP/(g-Kat·h) a pokles polymerační rychlosti je pozvolný a relativně malý.

Maximální polymerační rychlost katalyzátoru A u vsádkového pokusu v bloku kapalného propenu je 15 kg-PP/(g-Kat·h). Protože bylo metodou Stopped-Flow v první sekundě zjištěna nižší polymerační rychlost, která klesá, lze usuzovat, že polymerace bude mít jiný profil, než zobrazuje Obr. 14. Profil pravděpodobně bude mít lokální minimum v řádu minut, poté bude rychlost růst a opět klesat.

Kinetický profil polymerace propenu na katalyzátoru B pro první 0,3 s zobrazuje Obr. 20. Můžeme vidět pokles, který je však již během prvních desetin sekundy mnohem prudší než u katalyzátoru A. Během 0,2 s klesne z 200 na 150 kg-PP/(g-Kat·h). Tyto hodnoty jsou vyšší, než je maximum na kinetické křivce polymerace v bloku 160 kg-PP/(g-Kat·h). Z toho je patrné, že polymerace s katalyzátorem B má ze začátku mnohem vyšší rychlost, než by se jevilo z Obr. 15 a následný pokles je ještě strmější, neboť klesá z vyšších hodnot.

U tohoto katalyzátoru se nabízí spojení grafů z Obr. 15 a Obr. 20 tak, aby vysoká polymerační rychlost z prvních desetin sekundy postupně klesala a navazovala na maximální rychlost z blokového pokusu.

Z toho vyplývá, že kinetický profil polymerace propenu může být v prvních sekundách až minutách pro oba katalyzátory odlišný.

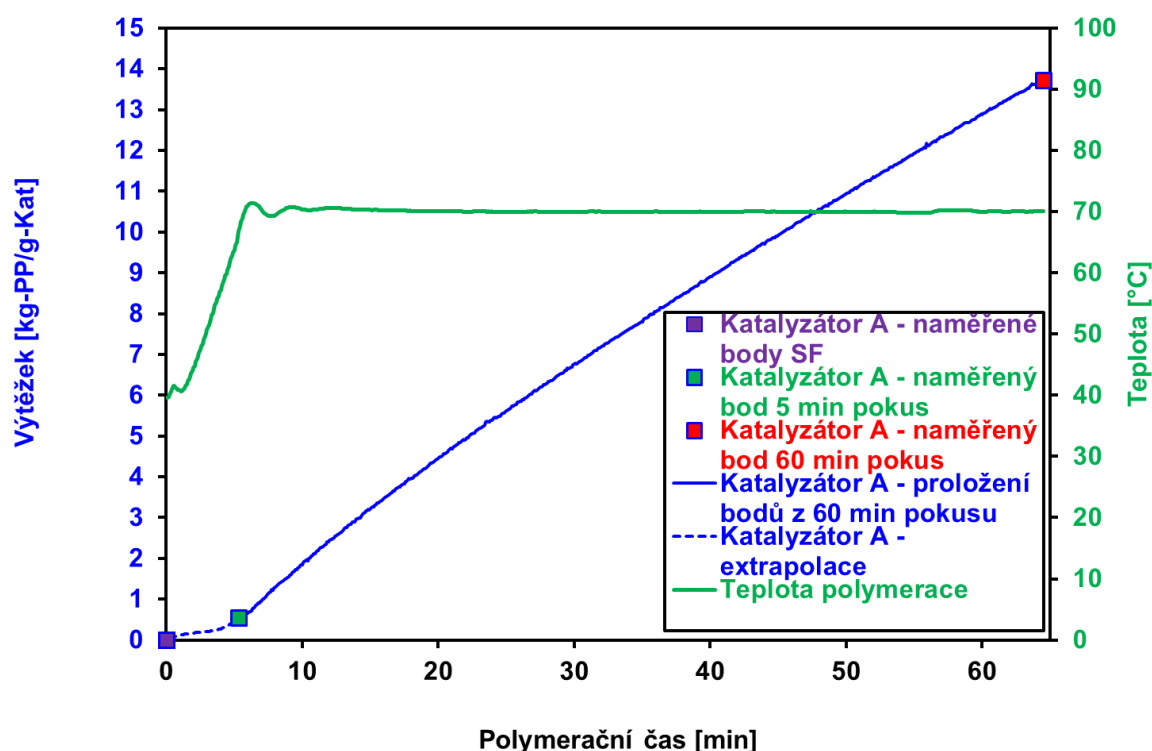
4.3 Stanovení kinetických profilů v plynné fázi

Pro zpřesnění kinetického profilu polymerace propenu byly provedeny krátké experimenty (5 min) v 2 litrovém reaktoru, které měly za cíl zjistit výtěžek polypropenu několik sekund po okamžiku vypaření kapalného propenu do plynné fáze během teplotního nájezdu. Z výtěžků těchto pokusů (které vyjadřují integrál polymeračních rychlostí) plyne, že po aktivaci katalyzátoru a počáteční vysoké rychlosti polymerace (zjištěné pomocí metody Stopped-Flow) musí rychlost nejprve několik minut klesat.

V návaznosti na tyto pokusy byly provedeny 60 min pokusy v plynné fázi. V těchto pokusech je velmi přesně zjistitelný časový profil množství vznikajícího polymeru a tím

i rychlost polymerace po okamžiku vypaření kapalného propenu do plynné fáze, neboť toto množství lze spočítat z množství aktuální spotřeby propenu, z teploty a tlaku v reaktoru. Aktuální hmotnosti vzniklého polymeru jsou počítané v intervalech po 5 s od dosažení bodu vypaření kapalné fáze. Časová souslednost takto vzniklých bodů (aktuálních vypočtených výtěžků) je v Obr. 21 zobrazena souvislou křivkou spojující experimentální výtěžky krátkého (5 min) a hodinového pokusu.

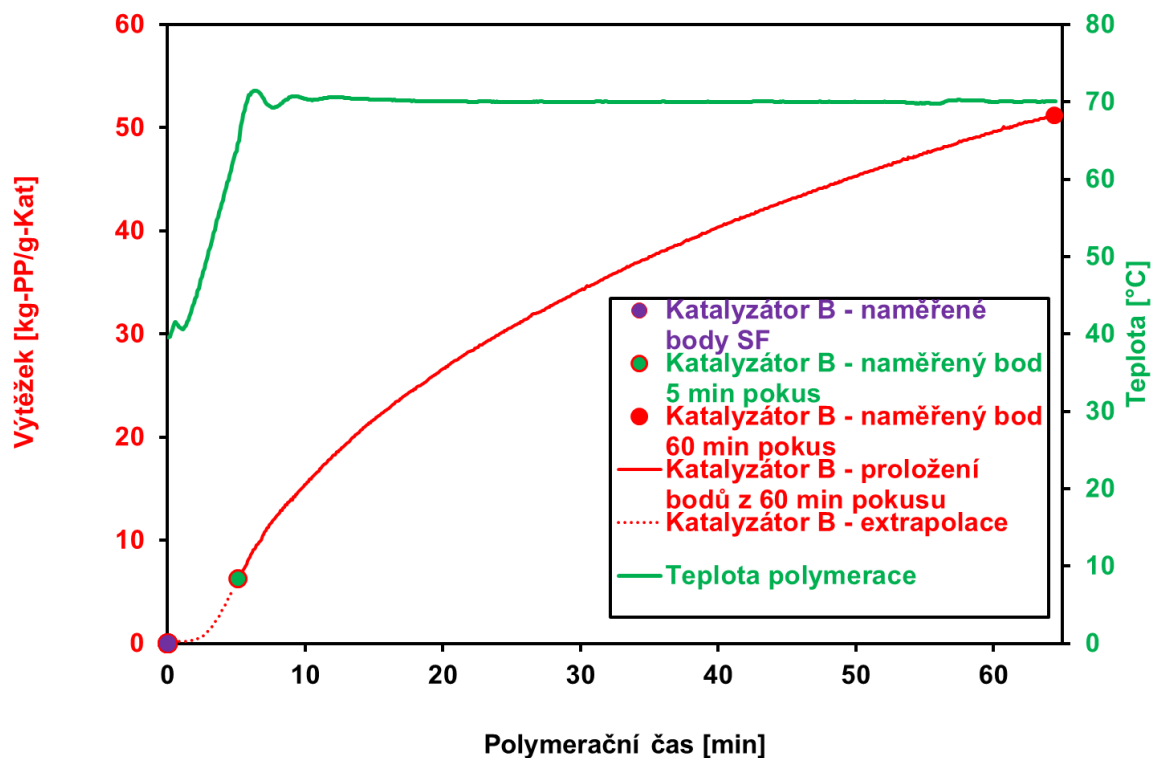
V tomto obrázku jsou současně v oblasti nulového času také zobrazeny body získané metodou Stopped-Flow.



Obr. 21: Integrální křivka katalyzátoru A; 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa.

Obr. 21 zobrazuje integrální křivku katalyzátoru A při 60 min pokusu, zkombinovanou se závislostí zjištěnou pro první sekundu metodou Stopped-Flow a s bodem zjištěným pokusem ukončeným po bodu vypaření. Spojnice naznačená mezi výtěžky Stopped-Flow metodiky a 5 min polymerace naznačuje komplikovaný průběh, kterým v tomto období polymerace probíhá. V tomto případě je tato spojnice vytvořena rovnicí 14.

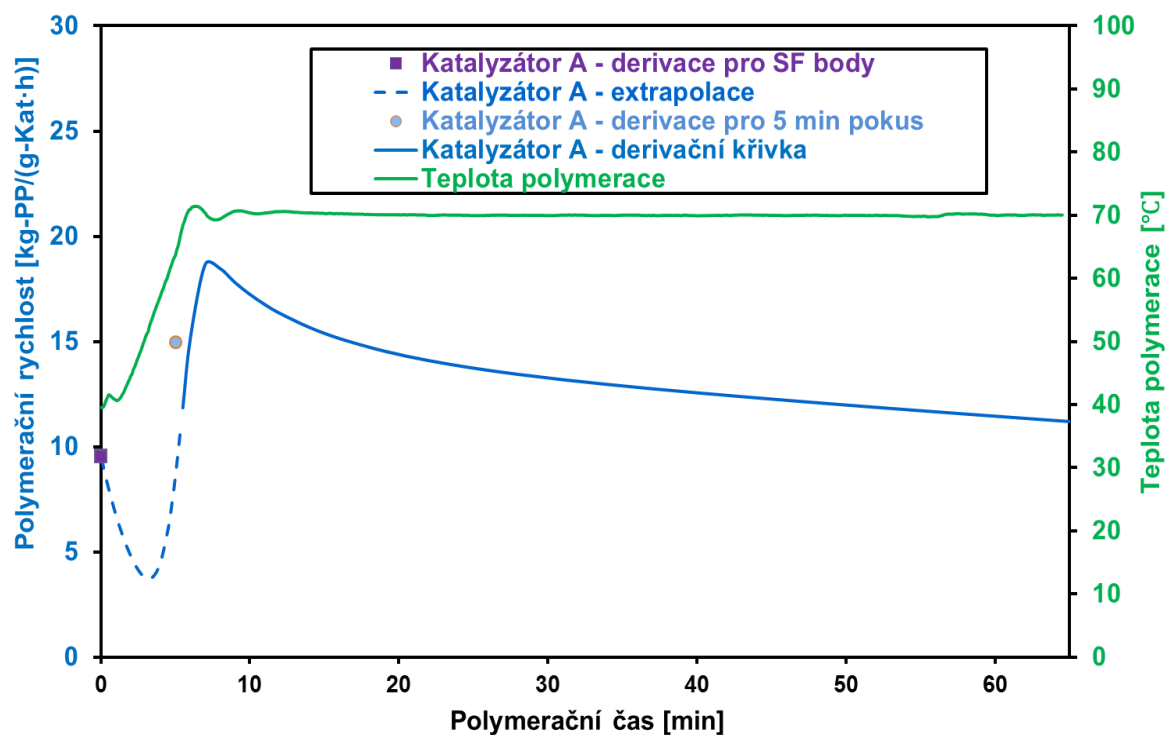
Podobná situace je v Obr. 22 zobrazena pro katalyzátor B.



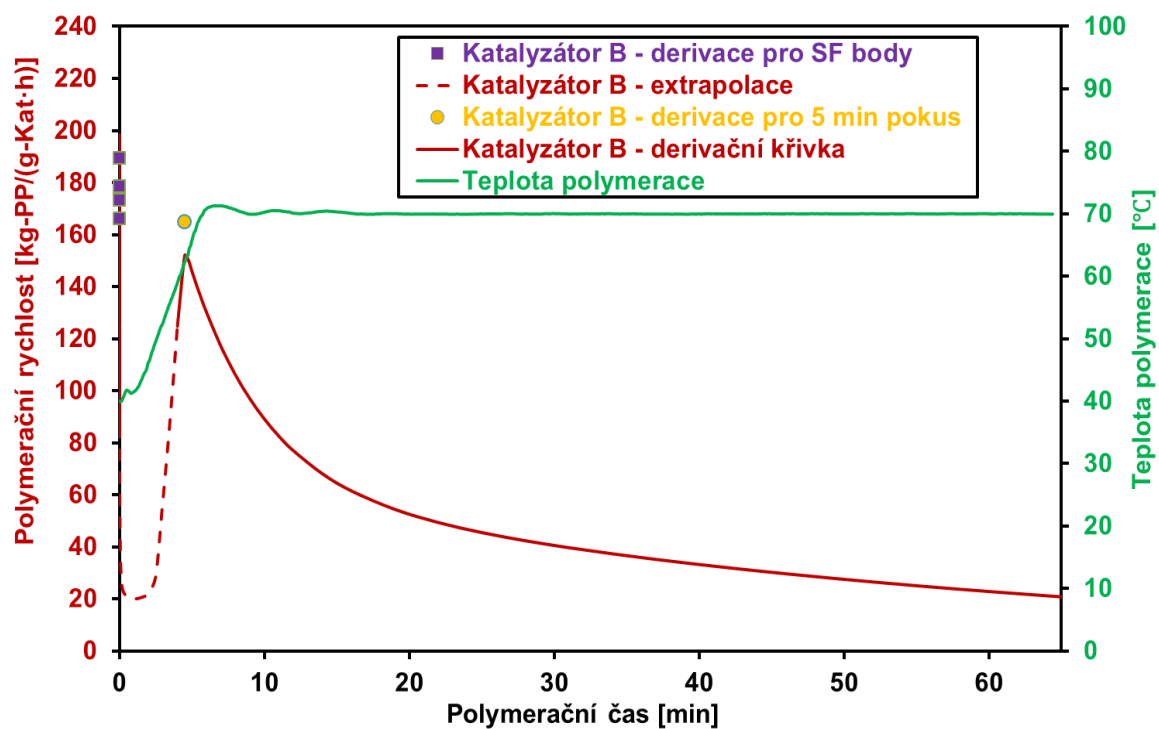
Obr. 22: Integrální křivka katalyzátoru B; 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa.

Na rozdíl od Obr. 21 je v Obr. 22 pro extrapolaci průběhu výtěžků od časů metody Stopped-Flow do času 5 min polymerace použita jiná metoda odhadu – hladce vyhlížející křivka, jejíž derivace v počátku časů odpovídá Stopped-Flow směrnici křivky pro katalyzátor B v Obr. 18 a pak prochází výtěžkem v čase 5 min.

Derivací těchto křivek dostaneme Obr. 23 a Obr. 24 zobrazující nově zjištěné kinetické profily pro polymeraci propenu na Zieglerových-Nattových katalyzátorech. Tyto křivky vznikly, stejně jako integrální, kombinací dat ze Stopped-Flow, 5 min a 60 min plynofázních pokusů.

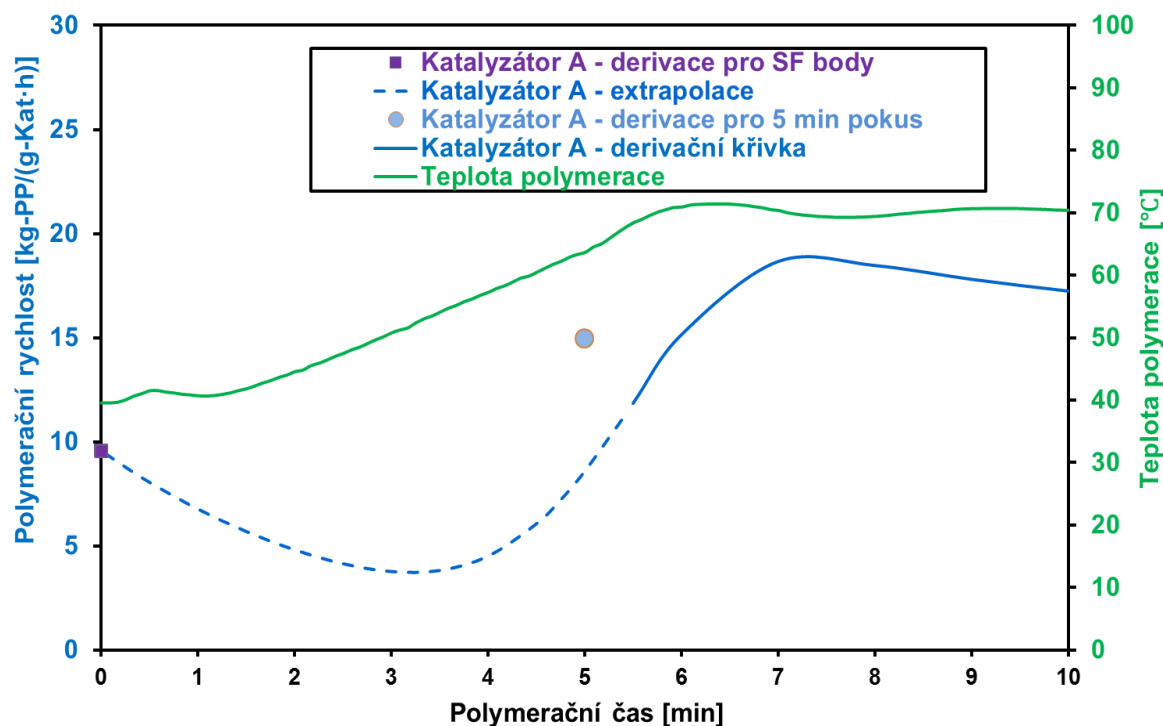


Obr. 23: Kinetický profil katalyzátoru A (derivační křivka); 40 – 70 $^{\circ}\text{C}$; 1,7 – 2,8 MPa.

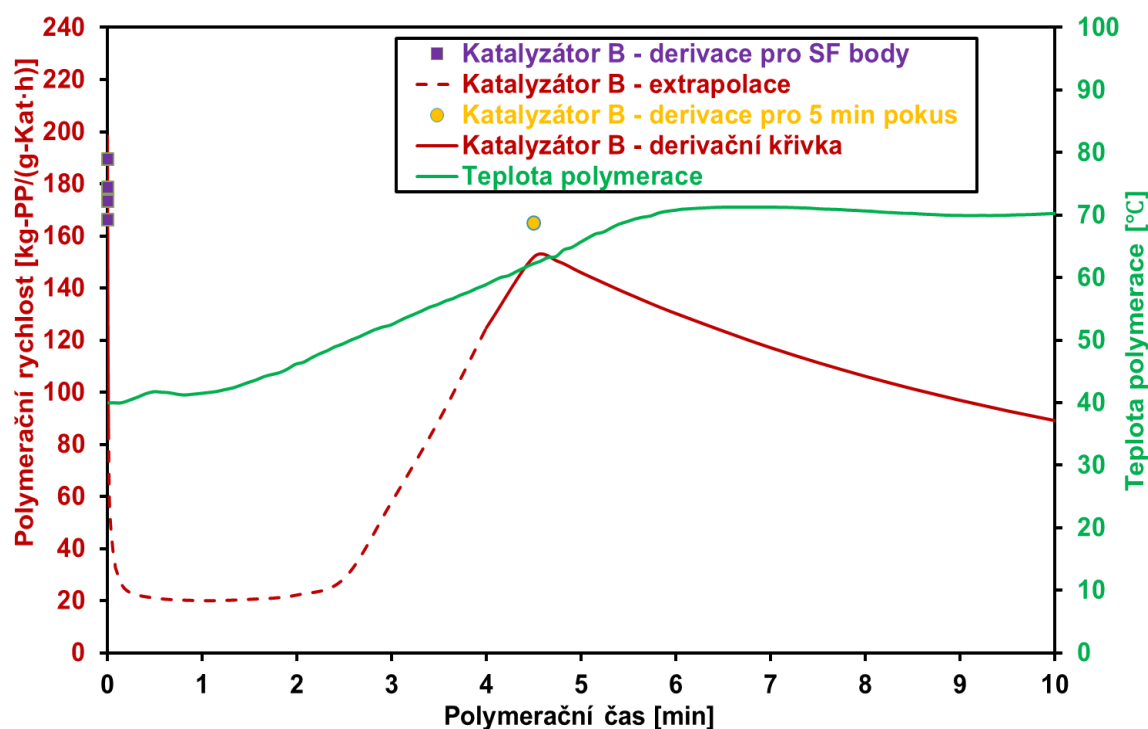


Obr. 24: Kinetický profil katalyzátoru B (derivační křivka); 40 – 70 $^{\circ}\text{C}$; 1,7 – 2,8 MPa.

Detail grafů pro prvních 10 min zobrazují Obr. 25 a Obr. 26.



Obr. 25: Kinetický profil katalyzátoru A (derivační křivka); 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa; detail 10 min.



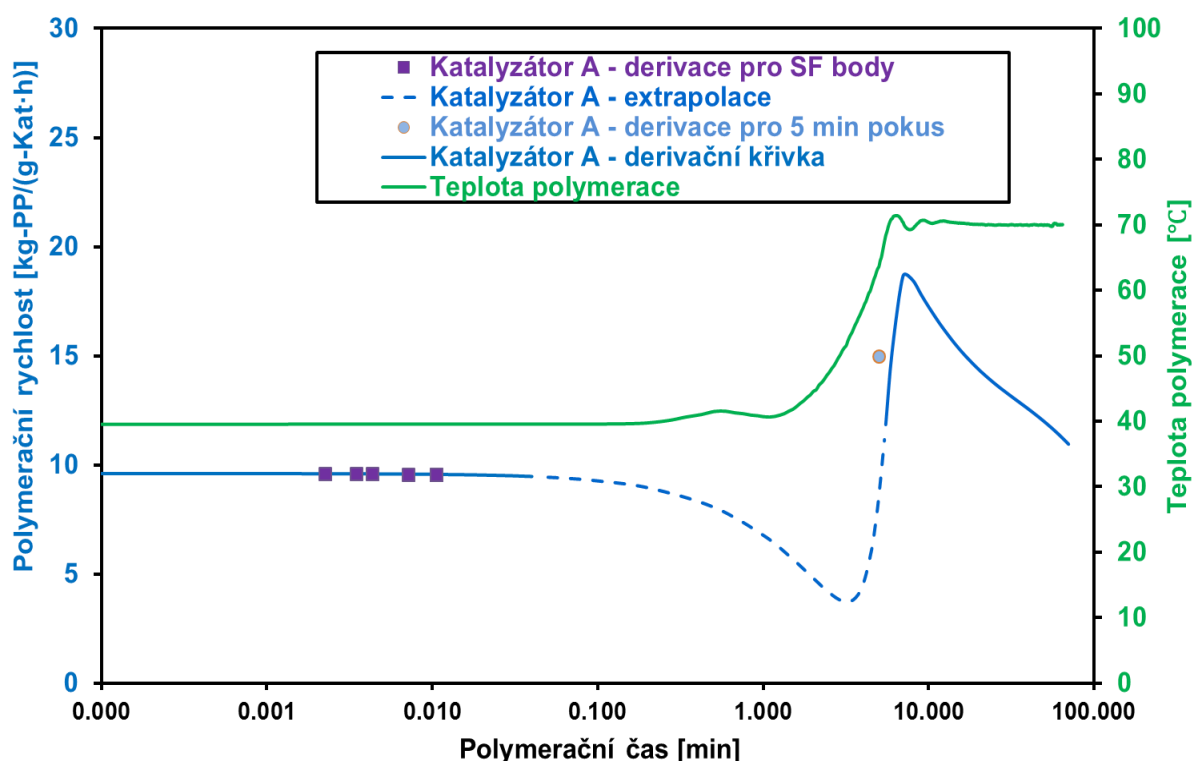
Obr. 26: Kinetický profil katalyzátoru B (derivační křivka); 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa; detail 10 min.

Aktivace katalyzátoru probíhá velmi rychle (do 0,01 s). Ihned po aktivaci má katalyzátor vysokou polymerační rychlost, která ale již od začátku klesá. V případě ftalátového katalyzátoru je tento pokles pomalý a trvá v řádu minut. Katalyzátor má utlumenou polymerační rychlost s lokálním minimem před bodem vypaření 2 – 3 min od nadávkování katalyzátoru. Během zvyšování teploty pak polymerační rychlost mírně stoupá a po vypaření

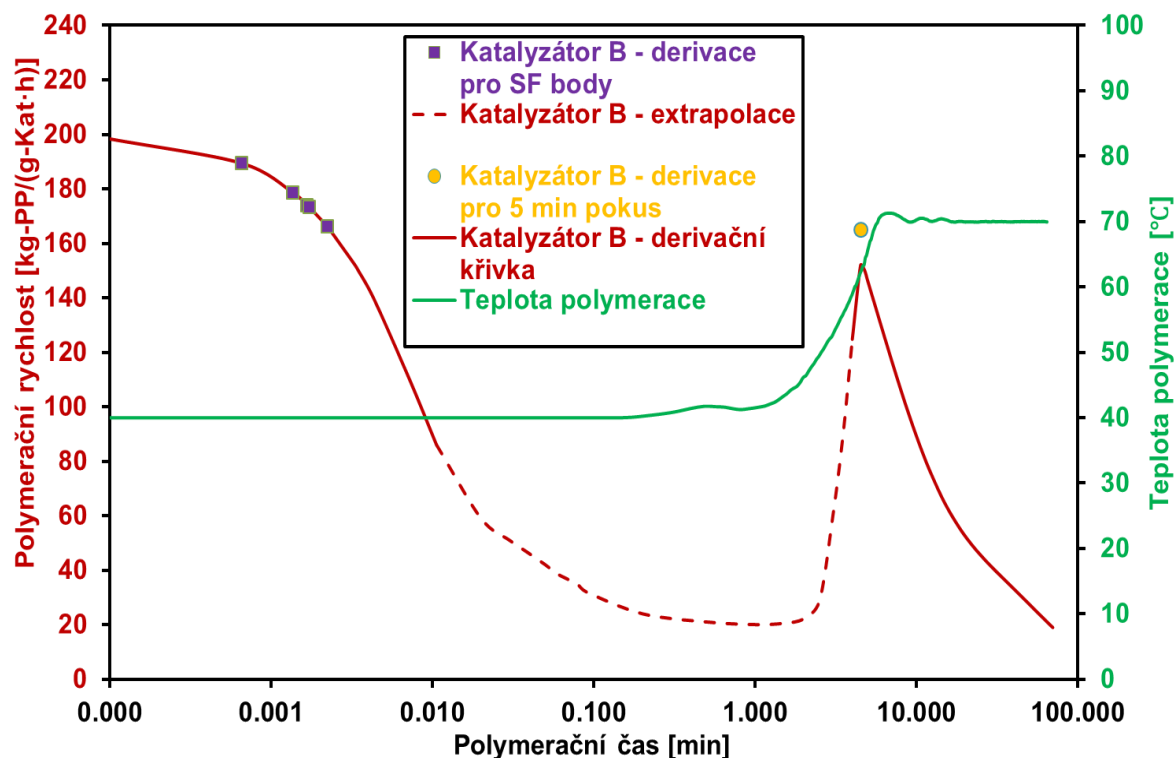
kapalného propenu nabývá dokonce hodnot z první sekundy polymerace a dosahuje maxima 20 kg-PP/(g-Kat·h) v 7. minutě. Následuje postupný pokles, který byl pozorován již u pokusu v bloku kapalného propenu.

U neftalátového katalyzátoru B je počáteční pokles naopak velmi rychlý. Poté rychlost polymerace stoupá se vzrůstem teploty na své maximum, které má na rozdíl od katalyzátoru A vyšší hodnotu, než je hodnota v první sekundě. Po něm následuje pokles, který je prudší než u katalyzátoru A, což bylo také stanoveno již u pokusu v bloku kapalného propenu.

Jelikož při tomto měřítku není dobře viditelná situace v prvních sekundách až minutách, a tudíž tato data nepředstavují přehledně celkovou kinetiku, bylo pro větší přesnost zavedeno logaritmické měřítko pro časovou osu X.



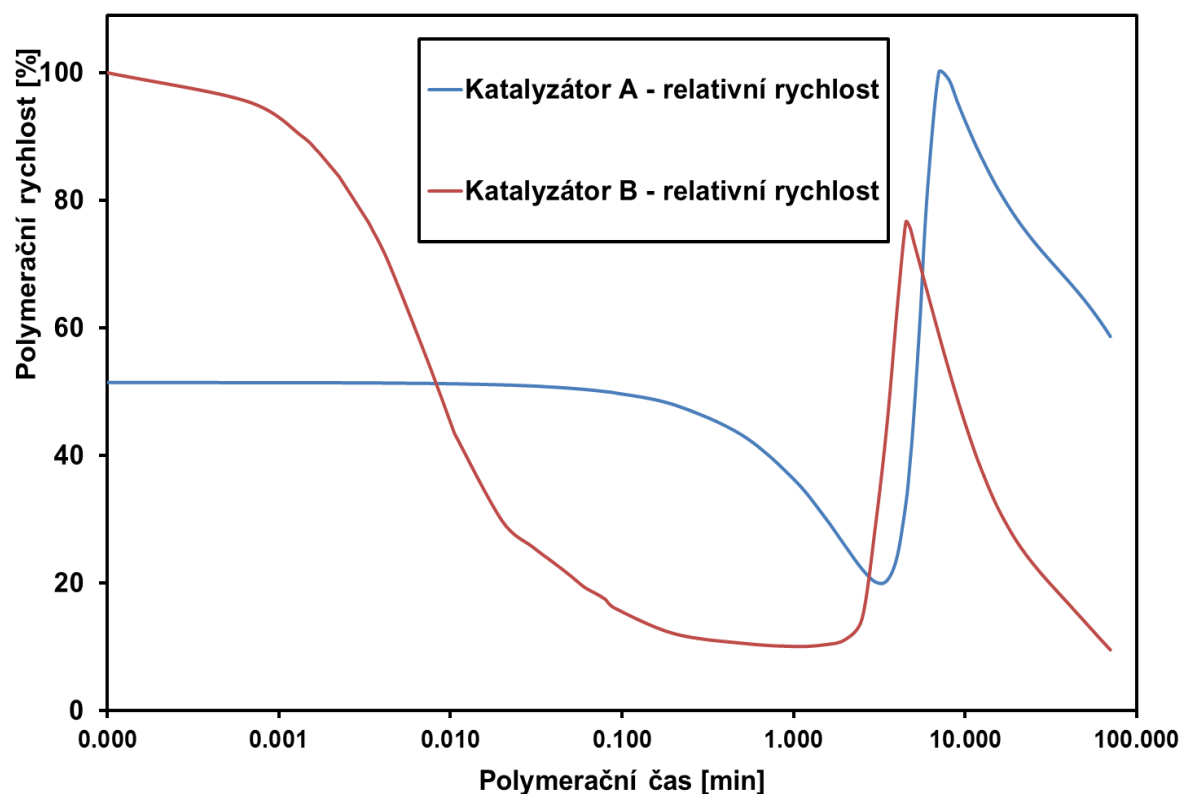
Obr. 27: Kinetický profil katalyzátoru A (derivační křivka); 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa; časová osa X v logaritmickém měřítku.



Obr. 28: Kinetický profil katalyzátoru B (derivační křivka); 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa; časová osa X v logaritmickém měřítku.

Grafy na Obr. 27 a Obr. 28 zobrazují výsledné kinetiky. Plyne z nich, že při polymeraci propenu probíhá nárůst polymerační rychlosti velice rychle. Poté se rychlost snižuje a dosahuje lokálního minima. Následně se během teplotního nárůstu zvýší a nakonec během polymerace opět klesá.

Neftalátový katalyzátor B má v každém bodě polymerace mnohem vyšší polymerační rychlost než ftalátový katalyzátor A. Srovnání jejich relativních rychlostí vztažených na maximální rychlost každého z katalyzátorů v logaritmickém měřítku zobrazuje Obr. 29.



Obr. 29: Relativní polymerační rychlost vztažená na maximální rychlost; 40 – 70 °C; 1,7 – 2,8 MPa; časová osa X v logaritmickém měřítku

Ftalátový katalyzátor A nejprve polymeruje propen pouze polovinou maximální možné rychlosti polymerace. Tato rychlost v prvních minutách klesá. Následkem zvyšování teploty při teplotním nájezdu ze 40 na 70 °C se zvýší a dosahuje maximální hodnoty. Následně rychlost opět klesá a po hodině plynofázní polymerace dosahuje 60 % z maximální hodnoty.

Neftalátový katalyzátor B dosahuje maximální rychlosti ihned po aktivaci. Poklesem se sníží až pod 20 % původní hodnoty a i po zvýšení teploty na polymerační teplotu dosáhne jen 80 % původní rychlosti. Během hodiny plynofázní polymerace prudce klesá až na 10 % maximální rychlosti.

Charakterizaci materiálů z hodinového plynofázního pokusu zobrazuje Tab. 4.

Tab. 4: Charakterizace produktů při polymeraci v plynné fázi.

Katalyzátor	Výtěžek [g]	Aktivita [kg-PP/(g-Kat·h)]	ITT [g/10min]	SH [g/dm ³]	XS [hm. %]
A	137	13,7	4,7	460	1,2
B	169	51,2	3,5	409	1,1

5. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo stanovit a porovnat kinetiku polymerace propenu na dvou odlišných typech Zieglerova-Nattova katalyzátoru. Pomocí laboratorních techniky Stopped-Flow byl zjištěn průběh kinetiky pro první desetiny sekundy polymerace. Tato data byla poté zkombinována s daty z experimentů provedených vsádkovou metodou, což vedlo k vytvoření principiálně jiného typu kinetické závislosti, než byla v odborné literatuře doposud publikována. Bylo zjištěno, že rychlost polymerace ihned po aktivaci katalyzátoru za dobu kratší než 0,01 s má velice vysoké hodnoty, které během prvních minut klesají na hodnoty lokálního minima.

Tento profil byl zjištěn u obou katalyzátorů. Obecně však neftalátový diesterový katalyzátor B má v absolutních hodnotách mnohem vyšší rychlost polymerace než ftalátový katalyzátor A. U relativizované rychlosti vztažené na maximální rychlost každého z katalyzátorů lze pozorovat, že katalyzátor B má nejvyšší rychlost v první desetíně sekundy, přičemž po následném poklesu a opětovném zvýšení rychlosti polymerace při zvýšení polymerační teploty tato rychlost již nedosahuje hodnot z první sekundy. Naopak u katalyzátoru A vidíme, že nejvyšší rychlost má až po cca 5 min, tedy po počátečním poklesu a opětovném růstu. Relativizovaná rychlost u ftalátového katalyzátoru A klesá vždy mnohem rychleji než u neftalátového katalyzátoru B.

Bylo prokázáno, že metoda Stopped-Flow je funkční nástroj pro studium kinetiky v prvních okamžicích polymerace. Pro další výzkum v oblasti velmi krátkých polymeračních časů je potřeba tuto techniku dále rozvíjet, především se pak zaměřit na zlepšení geometrie mísící zóny tak, aby bylo možné vždy v přesně určeném čase aktivovat veškeré katalytické částice.

V této práci byl navrhnout nový kinetický profil pro prvních cca 10 min polymerace. Pro zpřesnění těchto dat je třeba pokračovat v nastaveném směru výzkumu a zmapovat oblast zjištěného lokálního minima pomocí krátkých polymerací s dobou trvání desítek až stovek sekund od aktivace katalyzátoru.

Poznatky v této práci přispívají ke zmapování časové oblasti, ve které se formují zárodky polymerních částic, které pak následně tvoří významné vlastnosti polymerních prášků – jejich strukturu, morfologii včetně sypné hmotnosti a porozity, což jsou vlastnosti klíčové při průmyslové syntéze homopolymerů a kopolymerů polypropenu.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- (1) All About Polypropylene (PP): Production, Price, Market & its Properties. *Plastics Insight* [online]. b.r. [cit. 2019-01-03]. Dostupné z: <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polypropylene/>
- (2) MALPASS, Dennis a Elliot BAND. *Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts, processes*. Salem, Mass.: Scrivener Pub., 2012. ISBN 978-1-118-06276-0.
- (3) KARIAN, Harutun. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, 2003. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 08-247-4064-5.
- (4) MADDAH, Hisham. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science*. 2016, **6**(1), 1-11. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01. ISSN 2163-1344.
- (5) PASQUINI, Nello a Antonio ADDEO. *Polypropylene handbook*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser, 2005. ISBN 34-462-2978-7.
- (6) KISSIN, Yury, Laura RISHINA, Svetlana LALAYAN a Vadim KRASHENINNIKOV. A new route to atactic polypropylene: The second life of premetallocene homogeneous polymerization catalyst. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2015, **53**(18), 2124-2131. DOI: 10.1002/pola.27651. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.27651>
- (7) CALHOUN, Allison. Polypropylene. *Multilayer Flexible Packaging*. Elsevier, 2016, , 35-45. DOI: 10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X. ISBN 9780323371001. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978032337100100003X>
- (8) HOFF, Raymond. *Handbook of transition metal polymerization catalysts*. Second edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. ISBN 978-1-119-24213-0.
- (9) MOORE, Edward. *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*. Cincinnati: Hanser/Gardner Publications, 1996. ISBN 15-699-0208-9.
- (10) NATTA, G., P. CORRADINI a G. ALLEGRA. The different crystalline modifications of TiCl_3 , a catalyst component for the polymerization of α -olefins. I: α -, β -, γ - TiCl_3 . II. *Journal of Polymer Science*. b.r., **51**(156), 399-410. DOI: 10.1002/pol.1961.1205115602. ISSN 00223832. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1961.1205115602>
- (11) TRIPLETT, KELLY. The Evolution of Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization. *Applied Industrial Catalysis*. Elsevier, 1983, , 177-205. DOI: 10.1016/B978-0-12-440201-0.50012-6. ISBN 9780124402010. Dostupné také z:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124402010500126>

- (12) CECCHIN, Giuliano, Giampiero MORINI a Fabrizio PIEMONTESE. Ziegler-Natta Catalysts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA, 2000. DOI: 10.1002/0471238961.2609050703050303.a01. ISBN 0471238961. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471238961.2609050703050303.a01>
- (13) KASHIWA, Norio. The discovery and progress of MgCl_2 -supported TiCl_4 catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2004, **42**(1), 1-8. DOI: 10.1002/pola.10962. ISSN 0887-624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.10962>
- (14) SACCHI, Maria, Fabrizio FORLINI, Incoronata TRITTO, Raniero MENDICHI, Giulio ZANNONI a Luciano NORISTI. Activation effect of alkoxysilanes as external donors in magnesium chloride-supported Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules*. 1992, **25**(22), 5914-5918. DOI: 10.1021/ma00048a009. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00048a009>
- (15) CHADWICK, John, Giampiero MORINI, Giulio BALBONTIN, Isabella CAMURATI, Johannes HEERE, Ines MINGOZZI a Fabio TESTONI. Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in MgCl_2 -Supported Catalysts for Propene Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001, (202).
- (16) KISSIN, Yury, Qian ZHOU, Huayi LI a Liaoyun ZHANG. Active centers in propylene polymerization catalysts of the fourth generation. *Journal of Catalysis*. 2015, **332**, 156-163. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.09.015. ISSN 00219517. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951715003188>
- (17) BUI, Thuy, Georgios GIOVANOULIS, Anna COUSINS, Jörgen MAGNÉR, Ian COUSINS a Cynthia DE WIT. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. *Science of The Total Environment*. 2016, **541**, 451-467. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.036. ISSN 00489697. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969715306963>
- (18) TOTO, Massimiliano, Giampiero MORINI, Gaetano GUERRA, Paolo CORRADINI a Luigi CAVALLO. Influence of 1,3-Diethers on the Stereospecificity of Propene Polymerization by Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Theoretical Investigation on Their Adsorption on (110) and (100) Lateral Cuts of MgCl_2 Platelets. *Macromolecules*. 2000, **33**(4), 1134-1140. DOI: 10.1021/ma990959a. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma990959a>
- (19) BARINO, Luisa a Raimondo SCORDAMAGLIA. Conformational aspects of physical phenomena in polymeric materials. *Analytica Chimica Acta*. 1990, **235**, 229-237. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82079-6. ISSN 00032670. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267000820796>
- (20) WEN, Xiaojing, Mian JI, Qingfeng YI, Hui NIU a Jin-Yong DONG. Magnesium

chloride supported Ziegler-Natta catalysts containing succinate internal electron donors for the polymerization of propylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, , -. DOI: 10.1002/app.32558. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.32558>

- (21) KAKKONEN, Heikki, Jouni PURSIANEN, Tapani PAKKANEN, Markku AHLGRÉN a Eero IISKOLA. TiCl₄ diester complexes: Relationships between the crystal structures and properties of Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1993, **453**(2), 175-184. DOI: 10.1016/0022-328X(93)83108-8. ISSN 0022328X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022328X93831088>
- (22) TERANO, Minoru a Takuo KATAOKA. *Makromol. Chem., Rapid Commun. b.r.*, **10**(2), 97-102. DOI: 10.1002/marc.1989.030100210. ISSN 01732803. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/marc.1989.030100210>
- (23) KISSIN, Yury. Multicenter nature of titanium-based Ziegler-Natta catalysts: Comparison of ethylene and propylene polymerization reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2003, **41**(12), 1745-1758. DOI: 10.1002/pola.10714. ISSN 0887-624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.10714>
- (24) LIU, Boping, Hitoshi MATSUOKA a Minoru TERANO. Stopped- Flow Techniques in Ziegler Catalysis. *Macromolecular rapid communications*. 2001, (22), 1-24. DOI: 10.1002/1521-3900(200103)165:1-3.0.CO;2-R.
- (25) LIU, Boping, Hitoshi MATSUOKA a Minoru TERANO. Kinetic Investigation of Propene Polymerization with Stopped-Flow Method. *Macromolecular Symposia*. 2001, (165), 3-10. DOI: 10.1002/1521-3900(200103)165:1<3::AID-MASY3>3.0.CO;2-R.
- (26) MORI, Hideharu, Mikio YAMAHIRO, Minoru TERANO, Masato TAKAHASHI a Tetsuya MATSUKAWA. Lifetime of growing polymer chain in stopped-flow propene polymerization using pre-treated Ziegler catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, (201), 289-295. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(20000201)201:3<289::AID-MACP289>3.0.CO;2-M.
- (27) MCKENNA, Timothy, Estevan TIONI, Maria RANIERI, Arash ALIZADEH, Christophe BOISSON a Vincent MONTEIL. Catalytic olefin polymerisation at short times: Studies using specially adapted reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2013, **91**(4), 669-686. DOI: 10.1002/cjce.21684. ISSN 00084034. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.21684>
- (28) LIU, Boping, Takashi NITTA, Hisayuki NAKATANI a Minoru TERANO. Precise arguments on the distribution of stereospecific active sites on MgCl₂-supported ziegler-natta catalysts. *Macromolecular Symposia*. 2004, **213**(1), 7-18. DOI: 10.1002/masy.200450902. ISSN 1022-1360. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200450902>
- (29) CHIEN, James, Siegfried WEBER a Youliang HU. Magnesium chloride

supported catalysts for olefin polymerization. XIX. Titanium oxidation states, catalyst deactivation, and active site structure. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. b.r., **27**(5), 1499-1514. DOI: 10.1002/pola.1989.080270504. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1989.080270504>

- (30) BUSICO, Vincenzo, Paolo CORRADINI, Angelo FERRARO a Antonio PROTO. Polymerization of propene in the presence of MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts, 3 – Catalyst Deactivation. *Die Makromolekulare Chemie*. b.r., **187**(5), 1125-1130. DOI: 10.1002/macp.1986.021870509. ISSN 0025116X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1986.021870509>
- (31) THUSHARA, K.S., T.G. AJITHKUMAR, P.R. RAJAMOCHANAN a Chinnakonda GOPINATH. Structural investigations of porous MgCl_2 -2-butanol molecular adduct as support for olefin polymerization. *Applied Catalysis A: General*. 2014, **469**, 267-274. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.10.002. ISSN 0926860X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X13005991>
- (32) KO, Young a Jong-Ki JEON. The effect of the composition of heterogeneous polymerization catalyst on ethylene-1-butene copolymerization. *Catalysis Today*. 2008, **132**(1-4), 178-181. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.12.013. ISSN 09205861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107008437>
- (33) CUI, Nannan, Yucai KE, Zhanxia LU, Chunhong WU a Youliang HU. *Structure and properties of polypropylene alloy in situ blends*. b.r. DOI: 10.1002/app.23459. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23459>
- (34) SHIMIZU, Fumihiko, Jochem PATER, Wim VAN SWAAIJ a Günter WEICKERT. Kinetic study of a highly active MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalyst in liquid pool propylene polymerization. II. The influence of alkyl aluminum and alkoxysilane on catalyst activation and deactivation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **83**(12), 2669-2679. DOI: 10.1002/app.10236. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10236>
- (35) SEPPÄLÄ, Jukka a Markku AUER. Factors affecting kinetics in slurry type coordination polymerization. *Progress in Polymer Science*. 1990, **15**(1), 147-176. DOI: 10.1016/0079-6700(90)90018-V. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/007967009090018V>
- (36) LUO, Zheng-Hong, Wei WANG a Pei-Lin SU. Modeling of the propylene polymerization catalyzed by single-/multi-active site catalyst: A Monte Carlo study. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **110**(6), 3360-3367. DOI: 10.1002/app.28952. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.28952>
- (37) KISSIN, Yury a Laura RISHINA. Hydrogen effects in propylene polymerization reactions with titanium-based Ziegler-Natta catalysts. I. Chemical mechanism of catalyst activation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002, **40**(9), 1353-1365. DOI: 10.1002/pola.10225. ISSN 0887-624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.10225>

- (38) MORI, Hideharu, Masahiro ENDO, Kunihiro TASHINO a Minoru TERANO. Study of activity enhancement by hydrogen in propylene polymerization using stopped-flow and conventional methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, **145**(1-2), 153-158. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00029-1. ISSN 13811169. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116999000291>
- (39) BUSICO, Vincenzo, Roberta CIPULLO, Carmen POLZONE, Giovanni TALARICO a John CHADWICK. Propene/Ethene-[1-¹³C] Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity. 2. The MgCl₂/TiCl₄-AlR₃ System. *Macromolecules*. 2003, **36**(8), 2616-2622. DOI: 10.1021/ma034138o. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma034138o>
- (40) CHADWICK, John, Arjen MIEDEMA a Olof SUDMEIJER. Hydrogen activation in propene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: the effect of the external donor. *Macromolecular Chemistry and Physics*. b.r., **195**(1), 167-172. DOI: 10.1002/macp.1994.021950114. ISSN 10221352. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1994.021950114>
- (41) VESTBERG, Torvald, Peter DENIFL, Matthew PARKINSON a Carl-Eric WILÉN. Effects of external donors and hydrogen concentration on oligomer formation and chain end distribution in propylene polymerization with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010, **48**(2), 351-358. DOI: 10.1002/pola.23791. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.23791>
- (42) GUYOT, Alain, Roger SPITZ, Jean-Philippe DASSAUD a Corinne GOMEZ. Mechanism of deactivation and reactivation of Ziegler-Natta catalysts for propene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis*. 1993, **82**(1), 29-36. DOI: 10.1016/0304-5102(93)80067-5. ISSN 03045102. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304510293800675>
- (43) HASSAN NEJAD, Mehdi, Paolo FERRARI, Gianni PENNINI a Giuliano CECCHIN. Ethylene homo- and copolymerization over MgCl₂-TiCl₄ catalysts: Polymerization kinetics and polymer particle morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **108**(5), 3388-3402. DOI: 10.1002/app.27964. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.27964>
- (44) DUSSEAU, John a Cheng HSU. MgCl₂ -Supported Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Basic Structure, Mechanism, and Kinetic Behavior. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1993, **33**(2), 103-145. DOI: 10.1080/15321799308021560. ISSN 1532-1797. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15321799308021560>
- (45) HAN- ADEBEKUN, G., M. HAMBA a W. RAY. Kinetic study of gas phase olefin polymerization with a TiCl₄/MgCl₂ catalyst I. Effect of polymerization conditions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1997, (35), 2063-2074. 10.1002/(SICI)1099-0518(19970730)35:10<2063::AID-POLA22>3.0.CO;2-D.

- (46) LIM, Sang-Yun a Suk-Jin CHOUNG. Studies on the catalytic deactivation in propylene polymerization. *Applied Catalysis A: General*. 1997, **153**(1-2), 103-118. DOI: 10.1016/S0926-860X(96)00325-0. ISSN 0926860X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X96003250>
- (47) KISSIN, Yury. Main kinetic features of ethylene polymerization reactions with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts in the light of a multicenter reaction mechanism. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2001, **39**(10), 1681-1695. DOI: 10.1002/pola.1146. ISSN 0887-624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1146>
- (48) KISSIN, Y. *Isospecific polymerization of olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts*. New York: Springer-Verlag, 1985. ISBN 03-879-6105-4.
- (49) BOZIK, J., R. VOGEL, Y. KISSIN a D. BEACH. Metallophosphate-supported Ziegler-Natta catalysts for ethylene polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. b.r., **29**(11), 3491-3497. DOI: 10.1002/app.1984.070291124. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1984.070291124>
- (50) CZAJA, Krystyna, Ludmila NOVOKSHONOVA a Natalia KOVALEVA. Deactivation of oxide- supported titanium catalysts in the ethylene polymerization process. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999, (200), 983-988. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990501)200:5<983::AID-MACP983>3.0.CO;2-9.
- (51) SKOUMAL, M. *Characterization of MgCl₂-supported Catalyst and Initial Kinetics Determination in Low-pressure Propene Polymerization*. Enschede, 2007. Ph.D. Thesis. University of Twente.
- (52) ALI, M., B. BETLEM, B. ROFFEL a G. WEICKERT. Hydrogen response in liquid propylene polymerization: Towards a generalized model. *AIChE Journal*. 2006, **52**(5), 1866-1876. DOI: 10.1002/aic.10783. ISSN 0001-1541. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.10783>
- (53) YAMAHIRO, Mikio, Hideharu MORI, Koh-hei NITTA a Minoru TERANO. Synthesis and basic characteristics of polypropylene-blockpoly(ethene-co-propene) by modified stopped-flow polymerization with an MgCl₂-supported Ziegler catalyst. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, (200), 134-141. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990101)200:1<134::AID-MACP134>3.0.CO;2-S.
- (54) DI MARTINO, Audrey, Guenter WEICKERT a Timothy MCKENNA. Contributions to the Experimental Investigation of the Nascent Polymerisation of Ethylene on Supported Catalysts, 1. *Macromolecular Reaction Engineering*. 2007, **1**(1), 165-184. DOI: 10.1002/mren.200600013. ISSN 1862832X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mren.200600013>
- (55) CHANCE, Britton. The accelerated flow method for rapid reactions. *Journal of the Franklin Institute*. 1940, **229**(6), 737-766. DOI: 10.1016/S0016-0032(40)90963-2. ISSN 00160032. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016003240909632>
- (56) LUONG, Trung a Roland WINTER. Combined pressure and cosolvent effects on

enzyme activity – a high-pressure stopped-flow kinetic study on α -chymotrypsin. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, **17**(35), 23273-23278. DOI: 10.1039/C5CP03529E. ISSN 1463-9076. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP03529E>

- (57) WINTERBOURN, Christine a Alexander PESKIN. Kinetic Approaches to Measuring Peroxiredoxin Reactivity. *Molecules and Cells*. 2016, **39**(1), 26-30. DOI: 10.14348/molcells.2016.2325. ISSN 1016-8478. Dostupné také z: <http://www.molcells.org/journal/view.html?doi=10.14348/molcells.2016.2325>
- (58) CANCELAS, Aarón, Goond HONGMANEE, Fabiana ANDRADE, Minoru TERANO, Toshiaki TANIKE a Timothy MCKENNA. A Comparison of the Influence of Temperature During Slurry and Gas Phase Propylene Polymerization on Ziegler-Natta Catalyst. *Macromolecular Symposia*. 2016, **370**(1), 41-51. DOI: 10.1002/masy.201600079. ISSN 10221360. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201600079>
- (59) CANCELAS, Aarón, Vincent MONTEIL a Timothy MCKENNA. Impact of catalyst injection conditions on the gas phase polymerization of propylene. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2017, **2**(1), 75-87. DOI: 10.1039/C6RE00224B. ISSN 2058-9883. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RE00224B>
- (60) HOZA, Adam. *Effect of Ethylene and Propylene on Performance of Ziegler - Natta Catalyst in Stopped - Flow Polymerization*. Brno, 2017. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Jan Kratochvíla, CSc.
- (61) YALUMA, Andrew, Peter TAIT a John CHADWICK. Active center determinations on MgCl₂-supported fourth- and fifth-generation Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2006, **44**(5), 1635-1647. DOI: 10.1002/pola.21277. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.21277>

7. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Zkratky

CHMDMS	– cyklohexylmetyldimetoxysilan	
FIPA	– Flow Injection Polymer Analysis	
ITT	– index toku taveniny	[g/10 min]
Kat.	– katalyzátor	
LALS	– Low Angle Light Scattering	
PP	– polypropen	
RALS	– Right Angle Light Scattering	
(rel)	– relativní tlak	[MPa]
SH	– sypná hmotnost	[g/dm ³]
TEA	– triethylhliník	
UniRPA	– UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod	
XS	– hmotnostní podíl rozpustný ve studeném xylenu	[hm. %]

7.2 Symboly

[A]	– koncentrace kokatalyzátoru	[mol. %]
[C*]	– celková koncentrace aktivních center	[mol. %]
[C ₁ *]	– koncentrace nestabilních aktivních center	[mol. %]
[C ₂ *]	– koncentrace stabilních aktivních center	[mol. %]
[C _i *]	– koncentrace aktivních center i-tého typu	[mol. %]
[C _{i,0} *]	– počáteční koncentrace aktivních center i-tého typu	[mol. %]
[C _{i,t} *]	– koncentrace aktivních center i-tého typu v čase t	[mol. %]
k_a	– rychlostní konstanta aktivace aktivních center	[1/h]
k_d	– rychlostní konstanta deaktivace aktivních center	[1/h]
k_{di}	– rychlostní konstanta deaktivace i-tého typu aktivních center	[1/h]
k_{ds}	– rychlostní konstanta deaktivace stabilních aktivních center	[1/h]
k_{df}	– rychlostní konstanta deaktivace nestabilních aktivních center	[1/h]
k_p	– rychlostní konstanta propagace	[l/(mol·s)]
K_A	– rovnovážná absorpční konstanta kokatalyzátoru	[l/mol]

K_M	– rovnovážná absorpční konstanta monomeru	[l/mol]
$[M]$	– koncentrace monomeru	[mol/l]
n	– řád deaktivace aktivních center	
R_p	– celková polymerační rychlost	[g-PP/(mmol-Ti·h)]
$R_{p,0}$	– polymerační rychlost v čase $t = 0$	[g-PP/(mmol-Ti·h)]
$R_{p,t}$	– polymerační rychlost v čase t	[g-PP/(mmol-Ti·h)]
$R_{p,t f}$	– polymerační rychlost nestabilních aktivních center v čase t	[g-PP/(mmol-Ti·h)]
$R_{p,t s}$	– polymerační rychlost stabilních aktivních center v čase t	[g-PP/(mmol-Ti·h)]
t	– čas	[s]
$Y_{t f}$	– výtěžek nestabilních center v čase t	[g]
$Y_{t s}$	– výtěžek stabilních center v čase t	[g]